

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



**REDUÇÃO DO OXIGÉNIO MOLECULAR ATRAVÉS DE ELÉCTRODOS  
MODIFICADOS POR MOLÉCULAS BIO-INSPIRADAS**

RUI SILVA SAMPAIO

**Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e Ambiente**

Dissertação orientada por:  
Doutor Jorge Palma Correia (FCUL)

**2016**



Aos meus avós Edmundo e Isabel



## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador Doutor Jorge Palma Correia, pela confiança demonstrada em mim durante a realização do presente trabalho e por todo o conhecimento transmitido ao longo deste percurso. Foi um orgulho ter tido a possibilidade de trabalhar com o Professor a quem tenho de exprimir toda a minha gratidão. Quero, também, agradecer à Professora Ana Viana pelo interesse demonstrado e pelos bons conselhos que me foi facultando.

No plano pessoal, começo pelos meus avós paternos Edmundo e Isabel, os quais foram a minha maior fonte de inspiração e a quem dedico este trabalho. Seguidamente, agradeço aos meus pais, sobretudo à minha mãe pelo apoio constante. Agradeço também, ao meu irmão Jorge Sampaio pela ajuda disponibilizada e pelo constante interesse na evolução da presente investigação. Por fim, tenho de agradecer à Sara pela paciência, pelas palavras e gestos de apoio.

Também quero agradecer aos meus colegas de laboratório (Luis, Inês, Beatriz e Jorge) por toda a ajuda disponibilizada e pelos bons momentos vividos neste percurso. Um obrigado a todo o Grupo de Electroquímica Interfacial.

No plano dos amigos, não poderia deixar de agradecer ao Filipe, ao Tiago, à Rosa, ao Nuno, ao Tó, à Raquel e ao Daniel pela amizade e pelos comentários proveitosos.

## RESUMO

A reacção de redução do oxigénio (RRO) apresenta uma cinética lenta, o que afecta todos os dispositivos electroquímicos que usam o oxigénio como agente oxidante. Como tal, existe a necessidade de explorar alternativas aos materiais utilizados actualmente como electrocatalisadores para a redução do oxigénio molecular, o que poderá permitir, por um lado, a melhoria da actividade electrocatalítica para este processo, e, por outro lado, a criação de materiais economicamente mais apelativos de forma a fomentar o desenvolvimento industrial e o comércio destes dispositivos electroquímicos.

O objectivo do presente trabalho consiste em desenvolver material catódico para a redução do oxigénio molecular através de moléculas bio-inspiradas (metaloporfirinas e vitamina B12 sintéticas), as quais apresentam um grande potencial catalítico, conforme é reconhecido pela comunidade científica. No que toca à execução, utilizaram-se técnicas electroquímicas para realizar o crescimento controlado dos filmes e para os caracterizar posteriormente. Através de diversos ensaios de voltametria cíclica foi possível perceber o comportamento electroquímico das moléculas em estudo e a actividade catalítica para a redução do oxigénio dos eléctrodos. A modificação dos eléctrodos foi realizada através de dois métodos. Primeiro, tentou-se imobilizar o material catalítico directamente na superfície dos eléctrodos. Depois, utilizou-se uma matriz de suporte polimérica de forma a ocluir as porfirinas na superfície da mesma. Para o segundo método foram utilizadas as técnicas electroquímicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e cronoamperometria de duplo impulso, e estudados os parâmetros mais importantes de cada técnica, de forma a otimizar a actividade catalítica para a RRO dos filmes. A caracterização dos eléctrodos modificados para a actividade catalítica da RRO foi realizada através de voltametria cíclica. A técnica de XPS foi utilizada de forma a identificar quantitativamente a presença das porfirinas na superfície dos polímeros. Por fim, os crescimentos potenciostáticos dos filmes poliméricos na presença das porfirinas foram acompanhados por elipsometria *in-situ* com o objectivo de determinar os parâmetros ópticos e as espessuras dos polímeros.

**Palavras-Chave:** redução do oxigénio, metaloporfirinas, polipirrole, técnicas electroquímicas, elipsometria.

## ABSTRACT

The oxygen reduction reaction (ORR) is a sluggish reaction over any metal substrate, limiting the kinetics of the electrochemical devices using the molecular oxygen as oxidising agent. The pursuit of new reliable substitutes of the conventional catalysts will lead to the preparation of materials with increased electrocatalytic activity and economically interesting in order to push forward the market of such electrochemical devices.

The purpose of this work is to develop a high performance cathodic catalyst for the ORR based on bio-inspired molecules (synthetic metalloporphyrins and Vitamin B12), which display a high intrinsic catalytic potential, as widely recognized by the scientific community. To achieve this goal, porphyrin moieties were electrochemically immobilized on electrode surfaces. Cyclic voltammetry was employed to understand the electrochemical behaviour of the metal complexes in solutions over different substrates as well as that of the matrices assembled on the electrode surfaces. The electrodes were modified using two different approaches: a) by continuous potential cycling of the substrate in solutions containing the coordination compound and b) by incorporation of the catalyst into a conducting polymer matrix during its synthesis. For the second method were used the electrochemical techniques of cyclic voltammetry, chronoamperometry and double impulse chronoamperometry, and studied the more important parameters of each technique in order to optimize the catalytic activity of the films for ORR. The characterization of the modified electrodes for the ORR's catalytic activity was made using cyclic voltammetry. The XPS technique was used to identify quantitatively the presence of porphyrins on the polymers surface. Finally, were performed *in-situ* ellipsometry tests to the potentiostatic growths in the presence of porphyrins with the purpose of determining the optical parameters and the polymer thickness.

**Keywords:** oxygen reduction, metalloporphyrins, polypyrrole, electrochemical techniques, ellipsometry.

## ÍNDICE

AGRADECIMENTOS .....	V
RESUMO .....	VI
ABSTRACT .....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS .....	X
ÍNDICE DE TABELAS.....	XIV
SIMBOLOGIA E NOTAÇÕES .....	XV
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1. ENQUADRAMENTO DA INVESTIGAÇÃO .....	1
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	5
2.1. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL.....	5
2.2. REDUÇÃO DO OXIGÉNIO MOLECULAR.....	7
2.3. METALOPORFIRINAS: MOLÉCULAS BIO-INSPIRADAS .....	9
2.4. POLÍMEROS CONDUTORES .....	10
2.4.1. POLIPIRROLE.....	12
CAPÍTULO 3 – EXPERIMENTAL.....	15
3.1. DETALHES EXPERIMENTAIS.....	15
3.1.1. REAGENTES QUÍMICOS.....	15
3.1.2. MATERIAL E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	16
3.2. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS .....	18
3.2.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA .....	19
3.2.2. CRONOAMPEROMETRIA.....	20
3.2.3. CRONOAMPEROMETRIA DE DUPLO IMPULSO .....	21
3.3. ELIPSOMETRIA.....	22
3.4. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAIOS-X (XPS).....	26
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS .....	28
4.1. IMOBILIZAÇÃO DIRECTA .....	28
4.1.1. MEIO NEUTRO .....	28
4.1.2. MEIO ÁCIDO .....	34
4.2. MATRIZ DE SUPORTE POLIMÉRICA.....	35
4.2.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PPy/MPP .....	35
4.2.1.1. CRESCIMENTO POTENCIODINÂMICO .....	36
4.2.1.1.1. POLIPIRROLE .....	36
4.2.1.1.2. VITAMINA B12 .....	40
4.2.1.1.3. FERROPORFIRINA.....	43
4.2.1.1.3. COBALTOPORFIRINA.....	46
4.2.1.2. CRESCIMENTO POTENCIOSTÁTICO.....	48
4.2.1.2.1. POLIPIRROLE .....	48
4.2.1.2.2. VITAMINA B12 .....	54
4.2.1.2.3. FERROPORFIRINA.....	59
4.2.1.2.4. COBALTOPORFIRINA.....	66



<b>4.2.1.3. CRESCIMENTO POTENCIOSTÁTICO DE DUPLO IMPULSO .....</b>	<b>71</b>
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS .....</b>	<b>73</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Comparação entre o custo percentual dos diferentes constituintes de uma célula de combustível de membrana polimérica para diferentes volumes de produção anual (1000 e 500000 sistemas por ano) no ano de 2015. Adaptado de [1].	3
Figura 2.1: Ilustração de uma PEMFC e de uma MEA que fica situada entre dois pratos bipolares. A MEA é constituída por: camadas de difusão de gases, ânodo, membrana polimérica de troca iónica e cátodo.	7
Figura 2.2: Ilustração dos dois mecanismos para a RRO.	8
Figura 2.3: Ilustração da estrutura de uma porfirina e de uma meso-tetra 4-sulfonatofenil M porfirina.	9
Figura 2.4: Ilustração da estrutura dos polímeros condutores.	11
Figura 2.5: Esquema da teoria de bandas: estado neutro (i), polarão (ii), bipolarão (iii), bandas bipolarónicas (iv).	11
Figura 2.6: Ilustração do mecanismo de crescimento do PPy.	13
Figura 3.1: Ilustração da célula electroquímica de dois compartimentos utilizada para realizar modificação dos substratos, e os respectivos eléctrodos de trabalho, de referência e secundário.	16
Figura 3.2: Ilustração da célula electroquímica utilizada nos ensaios elipsométricos <i>in-situ</i> .	17
Figura 3.3: Representação da estrutura da cianocobalamina	18
Figura 3.4: Representação das estruturas da meso-tetra 4-sulfonatofenil Fe(III) porfirina e da meso-tetra 4-sulfonatofenil Co(III) porfirina.	18
Figura 3.5: Ilustração do potencial em função do tempo para voltametria cíclica.	19
Figura 3.6: Ilustração do potencial em função do tempo para cronoamperometria.	21
Figura 3.7: Ilustração do potencial em função do tempo em cronoamperometria de duplo impulso.	22
Figura 3.8: Ilustração da elipse e dos parâmetros elipsidade, $\gamma$ , e azimute, $\alpha$ .	23
Figura 3.9: Representação esquemática da reflexão especular da luz num sistema constituído por 2 meios: electrólito e substrato.	24
Figura 3.10: Representação esquemática da reflexão especular da luz num sistema constituído por 3 meios: electrólito, filme e substrato.	25
Figura 3.11: Ilustração do elipsómetro que é constituído, essencialmente, por um emissor, por uma base para a amostra e por um receptor.	26
Figura 3.12: Esquema do processo de emissão de um fotoelectrão.	27
Figura 4.1: Voltamogramas do 12º ciclo na presença (vermelho) e na ausência (preto) da vitamina B12, com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.	29
Figura 4.2: Voltamogramas cíclicos da imobilização directa da vitamina B12 em carbono vítreo para diferentes limites anódicos (1.6, 1.35, 1.25, 1.1, 0.6 e -0.2 V) durante 12 ciclos.	30
Figura 4.3: Voltamogramas cíclicos da caracterização dos eléctrodos modificados a diferentes limites anódicos: 1.6, 1.35, 1.25, 1.1, 0.6 e -0.2 V.	31
Figura 4.4: Identificação dos picos de oxidação/redução da vitamina B12 no voltamograma do último ciclo (12º) da imobilização da B12.	32
Figura 4.5: Voltamogramas cíclicos da imobilização directa da vitamina B12 em carbono vítreo para diferentes limites anódicos (1.6, 1.25 e 0.8 V), durante 12 ciclos, com paragem no limite catódico durante 30 segundos.	33
Figura 4.6: Voltamogramas cíclicos do 1º segmento, no sentido catódico, da caracterização dos eléctrodos modificados a diferentes limites anódicos: 1.6, 1.25 e 0.8 V com paragem no limite catódico durante 30 segundos.	33
Figura 4.7: Voltamogramas cíclicos da imobilização directa da vitamina B12 em carbono vítreo para diferentes limites anódicos (1.7, 1.35, 1.25, 1.1, 0.6 e 0.2 V), durante 12 ciclos, em meio ácido.	35
Figura 4.8: Voltamogramas do crescimento polimérico do Py (0.1 M) durante 15 ciclos numa solução aquosa de perclorato de lítio (0.1 M) com uma velocidade de varrimento de 50, 20, 10 e 5 mV/s.	36

Figura 4.9: Voltamograma do 1º ciclo da electropolimerização do pirrole (0.1 M) num meio aquoso de perclorato de lítio (0.1 M) com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.....	37
Figura 4.10: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciodynamicamente para diferentes velocidades de varrimento: 50, 20, 10 e 5 mV/s.....	38
Figura 4.11: Voltamogramas do crescimento polimérico do Py (0.1 M) durante 15, 10 e 5 ciclos numa solução aquosa de perclorato de lítio (0.1 M) com uma velocidade de varrimento de 5 mV/s.....	39
Figura 4.12: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciodynamicamente para a velocidade de varrimento de 5 mV/s durante 15, 10 e 5 ciclos de crescimento. ....	39
Figura 4.13: Voltamogramas cíclicos do crescimento de PPy (0.1 M) na presença de B12 (2 mM) para as velocidades de varrimento de 50, 20 e 10 mV/s durante 15 ciclos. ....	40
Figura 4.14: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciodynamicamente na presença e na ausência da vitamina B12 (2 mM) para diferentes velocidades de varrimento: 50, 20 e 10 mV/s.....	41
Figura 4.15: Voltamogramas cíclicos do crescimento de PPy (0.1 M) na presença de B12 (0.2 mM) para as velocidades de varrimento de 50, 20, 10 e 5 mV/s, durante 15 ciclos. ....	42
Figura 4.16: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciodynamicamente na presença e na ausência da vitamina B12 para diferentes velocidades de varrimento: 50, 20, 10 e 5 mV/s.....	42
Figura 4.17: Voltamograma da resposta redox da porfírina (0.2 mM) em ambiente saturado em azoto. ....	43
Figura 4.18: Voltamogramas cíclicos do crescimento de PPy (0.1 M) na presença de FeTSPP (0.2 mM) para as velocidade de varrimento de 50, 20, 10 e 5 mV/s, durante 15 ciclos.....	44
Figura 4.19: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciodynamicamente na presença e na ausência da FeTSPP para diferentes velocidades de varrimento: 50, 20, 10 e 5 mV/s.....	44
Figura 4.20: Voltamograma cíclico do crescimento de PPy (0.1 M) na presença de FeTSPP (0.2 mM) para a velocidade de varrimento de 5 mV/s, durante 15, 10 e 5 ciclos. ....	45
Figura 4.21: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciodynamicamente na presença da FeTSPP para a velocidade de varrimento de 5 mV/s durante 15, 10 e 5 ciclos.....	46
Figura 4.22: Voltamogramas cíclicos do comportamento redox da CoTSPP (0.2mM) em ambiente inerte e na presença de oxigénio (tracejado). ....	47
Figura 4.23: Voltamogramas cíclicos do crescimento de PPy (0.1M) na presença de CoTSPP (0.2mM) para as velocidades de varrimento de 10 e 5 mV/s, durante 15 ciclos.....	47
Figura 4.24: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciodynamicamente na presença e na ausência da CoTSPP, durante 15 ciclos, para diferentes velocidades de varrimento: 10 e 5 mV/s. ....	48
Figura 4.25: Cronoamperogramas do crescimento do PPy (0.1 M) para diferentes potenciais de oxidação aplicados: 0.60, 0.65 e 0.70 V (vs ESC). A carga de síntese foi mantida constante para ambos os ensaios sendo igual a 100 mC/cm <sup>2</sup> .	
Figura 4.26: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciostaticamente para diferentes potenciais de oxidação: 0.60, 0.65 e 0.70 V.....	50
Figura 4.27: Cronoamperogramas do crescimento do PPy (0.1 e 0.2 M) para um potencial de oxidação aplicado de 0.60 V (vs ESC). A carga de síntese foi mantida constante para ambos os ensaios sendo igual a 100 mC/cm <sup>2</sup> . ....	50
Figura 4.28: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciostaticamente para diferentes concentrações de monómero - 0.1 e 0.2 M- com um potencial aplicado de 0.60 V.....	51
Figura 4.29: Evolução do $\Psi$ em função do tempo para o crescimento potenciostático de PPy para os potenciais aplicados de 0.65 e 0.60 V durante 160 segundos. ....	51
Figura 4.30: Evolução do $\Delta$ em função do tempo para o crescimento potenciostático de PPy para os potenciais aplicados de 0.65 e 0.60 V durante 160 segundos. ....	52

Figura 4.31: Estudo elipsométrico <i>in-situ</i> do crescimento potencioestático do PPy potencial de oxidação de 0.60 V aplicado durante 160 segundos. ....	52
Figura 4.32: Estudo elipsométrico <i>in-situ</i> do crescimento potencioestático do PPy potencial de oxidação de 0.65 V aplicado durante 160 segundos. ....	53
Figura 4.33: Evolução da espessura (d) em função do tempo de crescimento potencioestático dos filmes de PPy para 0.60 e 0.65 V. ....	54
Figura 4.34: Cronoamperogramas do crescimento de PPy para diferentes concentrações de monómero, 0.1 e 0.2M, com a aplicação de um potencial de oxidação de 0.60 V (vs ESC). A carga de síntese foi mantida constante para ambos os ensaios sendo igual a 100 mC/cm <sup>2</sup> . ....	55
Figura 4.35: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potencioestaticamente na presença e na ausência da vitamina B12 para diferentes concentrações de Py: 0.1 e 0.2 M. ....	55
Figura 4.36: Evolução do $\Psi$ em função do tempo para o crescimento potencioestático de PPy na presença de B12 (0.1 mM) para os potenciais aplicados de 0.65 e 0.60 V durante 160 segundos. .	56
Figura 4.37: Evolução do $\Delta$ em função do tempo para o crescimento potencioestático de PPy na presença de B12 (0.1 mM) para os potenciais aplicados de 0.65 e 0.60 V durante 160 segundos. .	56
Figura 4.38: Estudo elipsométrico <i>in-situ</i> do crescimento potencioestático do PPy na presença da vitamina B12 para um potencial de oxidação de 0.60 V, aplicado durante 160 segundos.....	57
Figura 4.39: Estudo elipsométrico <i>in-situ</i> do crescimento potencioestático do PPy na presença da vitamina B12 para um potencial de oxidação de 0.65 V, aplicado durante 160 segundos.....	57
Figura 4.40: Variação da espessura (d) em função do tempo de crescimento potencioestático dos filmes de PPy na presença da vitamina B12 para 0.60 e 0.65 V. ....	58
Figura 4.41: Cronoamperogramas do crescimento dos filmes de PPy (0.1 M) na presença (vermelho) e na ausência (preto) de FeTSPP (0.2 mM) para diferentes potenciais de oxidação aplicados: 0.70, 0.65, 0.60 e 0.55 V. A carga de síntese foi mantida constante para ambos os ensaios sendo igual a 100 mC/cm <sup>2</sup> . ....	59
Figura 4.42: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potencioestaticamente na presença e na ausência da FeTSPP (0.2 mM) para diferentes potenciais de oxidação: 0.55, 0.60, 0.65 e 0.70 V. ....	60
Figura 4.43: Cronoamperogramas do crescimento dos filmes de PPy (0.1 M) na presença (vermelho) e na ausência (preto) de FeTSPP para diferentes cargas de síntese (100 e 200 mC/cm <sup>2</sup> ). ....	61
Figura 4.44: Cronoamperogramas do crescimento dos filmes de PPy (0.1 M) na presença (vermelho) e na ausência (preto) de FeTSPP para diferentes concentrações da mesma (0.2 e 2 mM). ....	61
Figura 4.45: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potencioestaticamente na presença e na ausência da FeTSPP para diferentes cargas de síntese (100 e 200 mC/cm <sup>2</sup> ) e diferentes concentrações de porfirina (0.2 e 2 mM). ....	62
Figura 4.46: Evolução do $\Psi$ em função do tempo para o crescimento potencioestático de PPy na presença de FeTSPP (0.1 mM) para os potenciais aplicados de 0.65 e 0.60 V durante 160 segundos. ....	63
Figura 4.47: Evolução do $\Delta$ em função do tempo para o crescimento potencioestático de PPy na presença de FeTSPP (0.1 mM) para os potenciais aplicados de 0.65 e 0.60 V durante 160 segundos. ....	63
Figura 4.48: Estudo elipsométrico <i>in-situ</i> do crescimento potencioestático do PPy na presença da FeTSPP para um potencial de oxidação de 0.60 V, aplicado durante 160 segundos. ....	64
Figura 4.49: Estudo elipsométrico <i>in-situ</i> do crescimento potencioestático do PPy na presença da FeTSPP para um potencial de oxidação de 0.65 V, aplicado durante 160 segundos. ....	64
Figura 4.50: Variação da espessura (d) em função do tempo de crescimento potencioestático dos filmes de PPy na presença da FeTSPP para 0.60 e 0.65 V. ....	65
Figura 4.51: Espectro de XPS do filme de PPy crescido potencioestaticamente na presença de FeTSPP com um potencial de oxidação de 0.60 V, sobre um substrato de carbono vítreo. ....	66
Figura 4.52: Cronoamperogramas do crescimento dos filmes de PPy (0.1 M) na presença (vermelho) e na ausência (preto) de CoTSPP (0.2 mM) para diferentes potenciais de oxidação	

aplicados: 0.65 e 0.60 V. A carga de síntese foi mantida constante para ambos os ensaios sendo igual a 100 mC/cm <sup>2</sup> .....	67
Figura 4.53: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciostaticamente na presença e na ausência da CoTSPP para diferentes potenciais de oxidação: 0.55, 0.60 e 0.65 V. ....	68
Figura 4.54: Evolução do $\Psi$ em função do tempo para o crescimento potenciostático de PPy na presença de CoTSPP (0.1 mM) para os potenciais aplicados de 0.65 e 0.60 V durante 160 segundos.....	68
Figura 4.55: Evolução do $\Delta$ em função do tempo para o crescimento potenciostático de PPy na presença de CoTSPP (0.1 mM) para os potenciais aplicados de 0.65 e 0.60 V durante 160 segundos.....	69
Figura 4.56: Estudo elipsométrico <i>in-situ</i> do crescimento potenciostático do PPy na presença da CoTSPP para um potencial de oxidação de 0.60 V, aplicado durante 160 segundos. ....	69
Figura 4.57: Estudo elipsométrico <i>in-situ</i> do crescimento potenciostático do PPy na presença da CoTSPP para um potencial de oxidação de 0.65 V, aplicado durante 160 segundos. ....	70
Figura 4.58: Variação da espessura (d) em função do tempo de crescimento potenciostático dos filmes de PPy na presença da CoTSPP para 0.60 e 0.65 V.....	71
Figura 4.59: Cronoamperograma de duplo impulso do crescimento do PPy (0.1 M) com uma largura de passo de 1 segundo (i); ampliação do cronoamperograma (ii).	

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados nos ensaios experimentais e respectivas fórmulas químicas, marcas e purezas.....	15
Tabela 2: Valores simulados da espessura (nm) e dos parâmetros ópticos – n e k – para as diferentes camadas dos filmes de PPy crescidos potenciostaticamente com os potenciais de oxidação de 0.60 e 0.65 V durante 160 segundos. ....	53
Tabela 3: Valores simulados da espessura (nm) e dos parâmetros ópticos – n e k –para as diferentes camadas dos filmes de PPy crescidos potenciostaticamente na presença da B12 (0.1 mM) para os potenciais de oxidação de 0.60 e 0.65 V durante 160 segundos. ....	58
Tabela 4: Valores simulados da espessura (nm) e dos parâmetros ópticos – n e k –para as diferentes camadas dos filmes de PPy crescidos potenciostaticamente na presença da FeTSPP (0.1 mM) para os potenciais de oxidação de 0.60 e 0.65 V durante 160 segundos.....	65
Tabela 5: Valores simulados da espessura (nm) e dos parâmetros ópticos – n e k –para as diferentes camadas dos filmes de PPy crescidos potenciostaticamente na presença da CoTSPP (0.1 mM) para os potenciais de oxidação de 0.60 e 0.65 V durante 160 segundos.....	70

## SIMBOLOGIA E NOTAÇÕES

$\alpha$	Coefficiente de transferência
$\alpha$	Azimute
$\beta$	Função da espessura do filme
$\gamma$	Elipsidade (°)
$\Delta$	Desvio de fase (°)
$\eta$	Sobrepotencial
$\Phi$	Função trabalho do espectrómetro
$\phi_0$	Ângulo de incidência (°)
$\rho$	Razão complexa entre os coeficientes de reflexão para as componentes paralela e perpendicular
$\tau$	Largura de passo (s)
$\Psi$	Ângulo azimutal (°)
$\nu$	Frequência dos raios-X (Hz)
$v$	Velocidade de varrimento (V/s)
B12	Cianocobalamina
CoTSPP	Meso-tetra 4-sulfonatofenil cobalto porfirina
$C_0(0, t)$ longo do tempo	Concentração da espécie oxidada à superfície do eléctrodo ao longo do tempo
$C_R(0, t)$ longo do tempo	Concentração da espécie reduzida à superfície do eléctrodo ao longo do tempo
$C_0^*$	Concentração da espécie oxidada no seio da solução
$C_R^*$	Concentração da espécie reduzida no seio da solução
CV	Carbono vítreo
$D_i$	Coefficiente de difusão
$d$	Espessura do filme (Å)
$E_c$	Energia cinética
$E_{lig}$	Energia de ligação
$E_{pa}$	Potencial do pico anódico (V)
$E_{pc}$	Potencial do pico catódico (V)
$E_p^{ref}$ paralela	Vector campo eléctrico do feixe reflectido para a componente paralela

$E_s^{ref}$ perpendicular	Vector campo eléctrico do feixe reflectido para a componente perpendicular
$E_p^{inc}$ paralela	Vector campo eléctrico do feixe incidente para a componente paralela
$E_s^{inc}$ perpendicular	Vector campo eléctrico do feixe incidente para a componente perpendicular
EM	Eléctrodo modificado
EP	Eléctrodo polido
ER	Eléctrodo de referência
ES	Eléctrodo secundário
ESC	Eléctrodo saturado de calomelanos
ET	Eléctrodo de trabalho
F	Constante de Faraday
FC	Fuel cell
FeTSPP	Meso-tetra 4-sulfonatofenil ferro porfirina
h	Constante de Planck
i	Densidade de corrente (A/cm <sup>2</sup> )
i <sub>o</sub>	Densidade de corrente de troca (A/cm <sup>2</sup> )
i <sub>pa</sub>	Densidade de corrente do pico anódico (A/cm <sup>2</sup> )
i <sub>pc</sub>	Densidade de corrente do pico catódico (A/cm <sup>2</sup> )
k	Coefficiente de extinção
MEA	Membrane electrode assembly
MPP	Metaloporfirina
n	Número de electrões envolvidos
n	Índice de refração
p	Componente paralela ao plano de incidência
PCA	Potencial de circuito aberto
PEC	Polímeros electronicamente condutores
PEM	Polymer electrolyte membrane
PEMFC	Polymer electrolyte membrane fuel cell
Py	Pirrole
PPy	Polipirrole
$\hat{r}_p$	Coefficiente de reflexão de Fresnel da componente paralela
$\hat{r}_s$	Coefficiente de reflexão de Fresnel da componente perpendicular



RRO	Reacção de redução do oxigénio
s	Componente perpendicular ao plano de incidência
t	Tempo (s)
T	Temperatura (K)
VC	Voltametria cíclica
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de raios-X



## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

### 1.1. ENQUADRAMENTO DA INVESTIGAÇÃO

A energia assume-se como um sector essencial para o funcionamento e desenvolvimento da sociedade. A sua importância é de tal magnitude que as duas transições energéticas - da lenha para o carvão e do carvão para o petróleo - foram, respectivamente, um dos principais factores que estiveram na origem da Primeira e da Segunda Guerra Mundial<sup>a</sup>. O consumo energético global continua a aumentar e, portanto, existe a necessidade de arranjar alternativas aos combustíveis fósseis e aos motores a combustão. Os hidrocarbonetos, não pondo em causa a sua eventual finitude, por se tratar de uma matéria ainda controversa, têm a grande desvantagem de a sua extração ser extremamente poluente e invasiva para o ambiente, sobretudo através do método conhecido como *fracking*<sup>b</sup>, bem como o facto de serem recursos não renováveis, o que permite a monopolização da produção energética. No caso dos motores a combustão, além dos seus produtos de combustão serem os principais responsáveis pelo aumento da temperatura média global, estes também têm uma eficiência limitada *a priori* pelo “limite de Carnot”. Em face do exposto, é peremptório que a próxima transição energética se dê para as energias renováveis de forma a travar (ou, pelo menos, amenizar) o fenómeno das alterações climáticas<sup>c</sup> e a proporcionar uma descentralização da produção energética e consequente autonomia e sustentabilidade energética de cada país. Existem vários tipos de energias renováveis que podem ser integrados num *mix* energético, consoante as condições específicas de cada sítio, dos quais se destacam: solar, eólica, geotérmica e ondas e marés.

A variação temporal (diária e sazonal) e espacial das energias renováveis provoca flutuações na produção de energia eléctrica, e como tal, podemos ter excesso ou carência de energia. A energia eléctrica depois de produzida tem de ser consumida, injectada na rede, armazenada ou simplesmente dissipada. O armazenamento energético é, portanto, um factor de extrema importância na utilização de energias renováveis para produção de energia eléctrica permitindo armazenar o excesso de energia produzida, que, posteriormente, pode ser convertido numa situação de necessidade. Existem várias formas de armazenamento de energia: químico, gravítico, térmico, eléctrico e mecânico. Por seu turno, os tipos de armazenamento mais utilizados são as baterias e as barragens. No que se refere às baterias, estas são dispositivos electroquímicos que são utilizados, sobretudo, para transportes e aparelhos portáteis de pequeno porte. Contudo, estes dispositivos necessitam de ser carregados e têm um tempo de vida limitado pelo número máximo de descargas. Em relação às barragens, apesar de representarem uma forma fácil de armazenar energia e de possibilitarem uma resposta imediata para a produção de electricidade, estas têm um enorme impacto ambiental. Com efeito, por um lado, interrompem a passagem de peixes - e no caso dos que desovam a montante do rio, podem mesmo provocar o desaparecimento dessas espécies - e impossibilita o transporte de sedimentos pelo rio, o que impede a compensação natural do desgaste na costa próxima. Por outro lado, a decomposição da matéria orgânica presente na água estagnada leva à formação de metano e posterior libertação deste gás de efeito de estufa para a atmosfera.

---

<sup>a</sup> É comum os teóricos apontarem como uma das causas da expansão da Alemanha para leste o facto de esta ser deficitária tanto no que tocava a géneros alimentícios como de recursos naturais – assim, a título meramente ilustrativo, cfr. William R. Keylor, *História do Século XX – Uma síntese mundial*, Publicações Europa-América, Mem Martins, 2001, p. 49. Genericamente sobre a relação entre *energia e guerra*, entre outros, cfr. Vaclav Smil, “War and Energy”, in Cutler J. Cleveland (Ed.), *Concise Encyclopedia of the History of Energy*, Elsevier, San Diego, 2009, pp. 301 ss.

<sup>b</sup> Método que, em face dos seus efeitos para o meio ambiente, tem vindo a ser proibido ou suspenso em vários países, como França, Reino Unido, ou Alemanha.

<sup>c</sup> Sobre o fenómeno das alterações climáticas, veja-se os inúmeros artigos em John S. Dryzek/ Richard B. Norgaard/ David Schlosberg (Eds.), *The Oxford Handbook of Climate Change and Society*, Oxford University Press, Oxford, 2011.

Neste contexto, o armazenamento energético sob a forma de potencial químico para utilização em dispositivos electroquímicos, com fornecimento exterior do combustível e do agente oxidante, surge como uma alternativa com várias vantagens relativamente às outras formas de armazenamento mais utilizadas. No caso do armazenamento e produção de hidrogénio ainda existem vários obstáculos a superar pela comunidade investigadora. Relativamente à produção, a electrólise da água é o processo menos poluente mas ainda apresenta uma eficiência demasiado baixa, pelo que se mostra necessário desenvolver electrocatalisadores para a evolução do hidrogénio com maior eficiência. O hidrogénio é o elemento menos denso e a sua absorção em alguns metais e ligas provoca a fragilização dos mesmos levando à sua deterioração. Como tal, o armazenamento do hidrogénio mostra-se complicado, pois requer materiais e condições dispendiosos. Todavia existem outras alternativas como combustível para o mesmo tipo de dispositivos electroquímicos, tais como o metanol e o etanol, que apesar de apresentarem menor eficiência para o processo de oxidação não apresentam as limitações do hidrogénio no que respeita ao seu armazenamento.

As células de combustível são, tal como as baterias, dispositivos electroquímicos. No entanto, têm a capacidade de produzir energia eléctrica indefinidamente enquanto for fornecido o combustível e o agente oxidante. Consoante o tipo em causa, estes dispositivos podem ser utilizados em praticamente todos os sectores de produção e consumo energético, tais como: produção de electricidade em larga escala para a injeção na rede eléctrica, consumo eléctrico industrial e doméstico, transportes, aparelhos portáteis e de pequeno porte, e bio-dispositivos. A isto acresce que estes dispositivos electroquímicos ainda oferecem a possibilidade de utilizar uma vasta gama de combustíveis, proporcionam uma eficiência energética superior aos motores a combustão, têm uma constituição modular de fácil fabrico e manutenção, e apresentam um impacto ambiental muito reduzido, que no caso do uso de hidrogénio como combustível pode-se considerar um impacto quase nulo. De entre os vários tipos de células de combustível, as de membrana polimérica surgem como as mais promissoras devido à elevada densidade energética, à possibilidade de utilização em dispositivos de tamanho reduzido e ao funcionamento a temperaturas baixas.

A desvantagem das células de combustível de membrana polimérica reside na necessidade de utilização de catalisadores bastante caros, tais como a platina e o paládio. Como estes elementos são metais nobres com reservas limitadas, além de já serem caros, o aumento da procura provoca um aumento do custo dos próprios, o que pode representar cerca de 50% do custo total destes dispositivos, tal como aparece ilustrado na figura 1.1 [1], o que inviabiliza o comércio em larga escala. O oxigénio molecular é o agente oxidante mais utilizado neste tipo de células de combustível, porque pode ser extraído directamente do ar e, portanto, além de ser de fácil acesso, não necessita de reservatório. Porém, a reação de redução do oxigénio apresenta uma cinética lenta, mesmo utilizando catalisadores à base de metais nobres, o que define a velocidade global do processo electroquímico. A platina é o material de eleição para electrocatálise nestes dispositivos electroquímicos, termos em que se mostra imperioso desenvolver alternativas que, por um lado, tenham a capacidade de melhorar a cinética da reação de redução do oxigénio, de forma a aumentar a eficiência do processo redox, e, por outro lado, possibilitem a diminuição do custo do material electrocatalítico e, consequentemente, das células de combustível, permitindo, assim uma utilização em larga escala destes dispositivos electroquímicos para conversão energética.

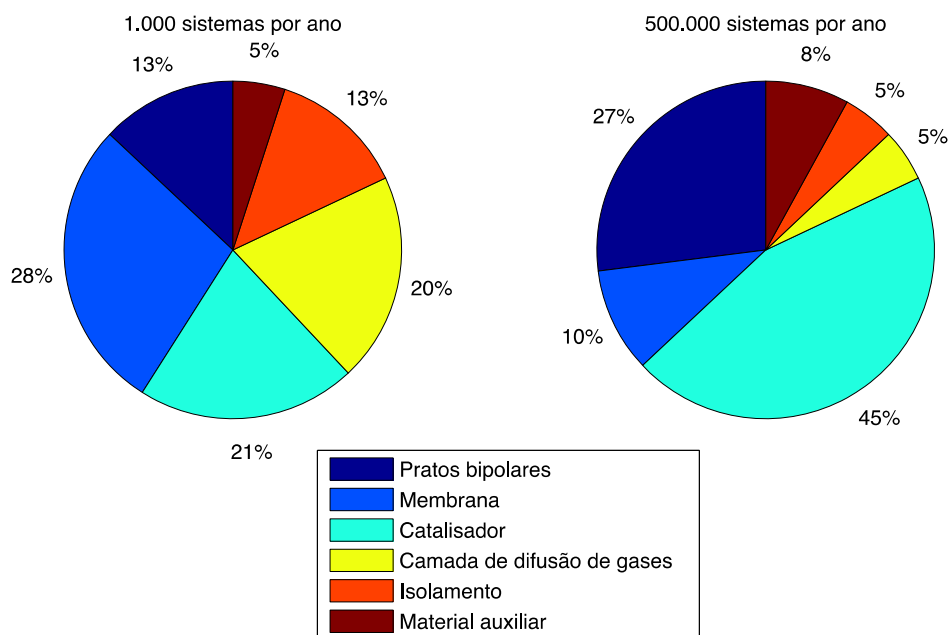


Figura 1.1: Comparação entre o custo percentual dos diferentes constituintes de uma célula de combustível de membrana polimérica para diferentes volumes de produção anual (1000 e 500000 sistemas por ano) no ano de 2015. Adaptado de [1].

De todos os materiais utilizados como alternativa à platina, os complexos macrocíclicos de metais de transição são os mais promissores como centros catalíticos para a redução do oxigénio. Estes compostos orgânicos têm sido alvo de estudo intenso pela comunidade científica nas últimas duas décadas, e através da imobilização directa de um derivado da vitamina B12 na superfície de um eléctrodo de platina foi obtido uma maior actividade catalítica para a redução do oxigénio pelo eléctrodo modificado comparativamente ao eléctrodo de platina polido [2].

Para terminar o enquadramento da presente investigação, importa referir que esta tese de mestrado teve como objectivo o estudo e desenvolvimento de novos materiais electrocatalíticos a partir de metaloporfirinas. Para tal, procedeu-se à sintetização dos filmes através de técnicas electroquímicas, tendo sido utilizados dois métodos: no primeiro, procurou imobilizar-se directamente os centros catalíticos na superfície do substrato; no segundo, utilizou-se uma matriz de suporte polimérica de forma a ocluir as porfirinas na estrutura da mesma.



## CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo são abordados os conceitos teóricos relevantes à compreensão do presente estudo experimental. Por um lado, é descrito o funcionamento das células de combustível de membrana polimérica e o processo de redução do oxigénio molecular, o qual é o ponto fraco destes dispositivos electroquímicos. Por outro lado, são abordadas as metaloporfirinas como alternativa para o processo da RRO e os polímeros condutores como matrizes de suporte para os centros catalíticos.

### 2.1. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

A descoberta formal do princípio básico electroquímico da conversão de um potencial químico num potencial eléctrico é atribuída a Sir William Grove, um juiz e físico Britânico. Considerando o processo de electrólise da água e o facto da combinação entre hidrogénio e oxigénio levar à formação de água, Sir William questionou-se sobre se seria possível produzir corrente eléctrica ao realizar o processo inverso à electrólise. Nesse sentido, decidiu proceder a testes experimentais, no âmbito dos quais construiu um dispositivo electroquímico, que mais tarde, viria a ser conhecido como *célula de combustível*. Através de cinquenta (50) células electroquímicas de 0.6 V, ligadas em série, nas quais era borbulhado hidrogénio perto de um dos eléctrodos de cada célula, conseguiu obter um potencial respeitável de aproximadamente 25-30 V [3]. A sua descoberta que viria a ser publicada em 1839, em plena revolução industrial, não impressionou os Britânicos que já estavam fortemente comprometidos com o carvão. As células de combustível foram praticamente esquecidas pela comunidade científica nos 90 anos seguintes, até que em 1932, Francis Bacon, um engenheiro Britânico descendente de uma família poderosa, depois de vislumbrar um electrolisador que estava num laboratório da companhia de turbinas, onde trabalhava, chegou à mesma conclusão de Grove. De seguida, decidido a construir uma célula de combustível, Bacon arranhou o seu próprio laboratório de investigação no qual era apoiado por uma equipa assistente, e 17 anos depois conseguiram fabricar uma célula de combustível com uma potência considerável de 5 kW. O sucesso deste projecto foi tal, que levou ao desenvolvimento destes dispositivos pela NASA e sua posterior utilização dos mesmos nas missões espaciais Gemini e Apollo [3].

A célula de combustível (FC – *fuel cell*) é um dispositivo electroquímico que permite converter directamente a energia química de um combustível e de um agente oxidante em energia eléctrica. Os princípios básicos de funcionamento são semelhantes aos de uma bateria, no entanto, a energia disponível não é limitada pela quantidade de reagente químico armazenado e tem a capacidade de produzir energia eléctrica indefinidamente, desde que seja fornecido o combustível e o agente oxidante. Este dispositivo consiste num processo electroquímico, no qual existe a oxidação de um combustível no ânodo da célula originando electrões, que serão colectados na carga, e protões que difundem através de um electrólito selectivo até ao cátodo para reagir com o agente oxidante, na redução do mesmo. Estes dispositivos são constituídos por: pratos, os quais contêm os canais (ou poros) por onde fluem o combustível e o agente oxidante; eléctrodos (ânodos e cátodos); por um conductor iónico selectivo (soluções electrolíticas, sais fundidos, polímeros condutores) que separa os ânodos dos cátodos; e pela embalagem que suporta os outros constituintes. Existem diversos tipos de células de combustível que, usualmente, são agrupadas de acordo com o seu meio de transporte iónico: alcalinas, de ácido fosfórico, de óxidos sólidos, de carbonatos fundidos e de membrana polimérica (PEMFC – *polymer electrolyte membrane* ou *proton exchange membrane fuel cell*). Estes dispositivos electroquímicos podem ser utilizados em praticamente todas as áreas que envolvem consumo ou geração energética, como, a título ilustrativo, produção eléctrica em grande escala para injeção na rede, transportes, consumo doméstico e industrial, pequenos dispositivos electrónicos portáteis e bio-dispositivos. As células de combustível, comparativamente com os motores de combustão, apresentam as seguintes vantagens: a conversão directa de energia química em energia eléctrica é um processo exclusivamente electroquímico e, como tal, a

eficiência das FCs não é limitada pelo limite de Carnot proporcionando um maior aproveitamento energético; são mecanicamente mais simples (modulares e com poucas peças), o que facilita a construção e a manutenção destes dispositivos; e os produtos de reação são apenas o combustível oxidado e alguns intermediários que se possam formar no mecanismo de oxidação do combustível, tendo um impacto ambiental quase nulo.

As PEMFCs apresentam um conjunto de características, tais como, temperatura de operação relativamente baixa (abaixo dos 90°C), sistemas de pequeno porte, variedade de combustíveis de fácil acesso e manuseamento, e elevada densidade energética, que lhes conferem um grande potencial para aplicações estacionárias, portáteis e para os transportes. Este tipo de FCs, tal como está ilustrado na figura 2.1, são constituídas por pratos bipolares montados em série e separados por um conjunto de camadas (MEA – *membrane electrode assembly*), e por uma embalagem que segura os pratos. Os pratos bipolares são materiais conductores e contêm os canais, situados na interface com a MEA, nos quais fluem os reagentes e os produtos de reação. A MEA é composta pelos eléctrodos (ânodo e cátodo) separados por uma membrana polimérica condutora de protões (PEM – *polymer electrolyte membrane*), e por uma camada externa de difusão de gases em ambos os eléctrodos. A PEM tem os seguintes requisitos: isolar electricamente os eléctrodos e ser permeável (com o mínimo de resistência) e selectiva aos protões formados no ânodo pela oxidação do combustível. Apesar de existirem poucos materiais que sejam capazes de cumprir estas condições, o Nafion é um polímero que, além de reunir estes critérios, é igualmente estável mecânica e quimicamente sob uma larga escala de temperaturas que possam ser atingidas pela FC. Como tal, o Nafion é o material mais utilizado como membrana polimérica. Os eléctrodos são constituídos por uma matriz condutora (normalmente, carbono) que serve de suporte aos centros catalíticos, os quais promovem as reações de oxidação e redução. Esta camada deve conter também um condutor de protões de forma a que os mesmos consigam difundir até à PEM e da mesma até aos centros catalíticos catódicos. Nestes termos, é necessário que existam núcleos tri-interfaciais, homogeneamente distribuídos, entre o material catalítico, a matriz de suporte do mesmo e o material de condução iónica. Por fim, as camadas de difusão de gases são constituídas por materiais porosos e condutores tendo como função, por um lado, difundir os reagentes e produtos de reação entre os canais dos pratos bipolares e o eléctrodo, e, por outro lado, permitir o fluxo de electrões entre a camada catalítica e os pratos bipolares, que posteriormente serão colectados.



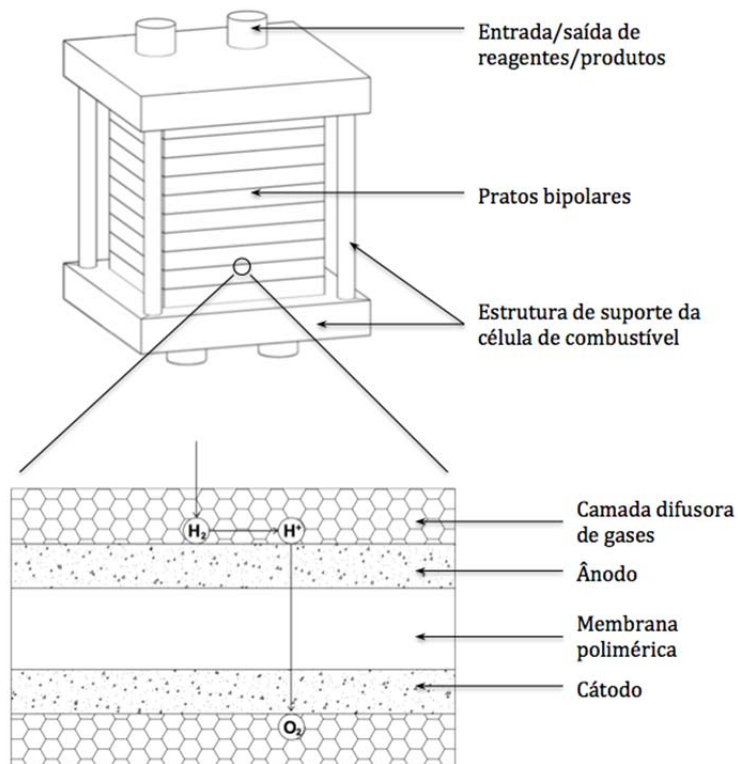


Figura 2.1: Ilustração de uma PEMFC e de uma MEA que fica situada entre dois pratos bipolares. A MEA é constituída por: camadas de difusão de gases, ânodo, membrana polimérica de troca iónica e cátodo.

As principais perdas energéticas de uma PEMFC são perdas de activação, perdas óhmicas e limitação do transporte de massa. Para densidades de corrente baixas existe um grande sobrepotencial devido à cinética lenta da reação de redução do oxigénio e à adsorção irreversível nos centros catalíticos anódicos de espécies intermediárias que se podem formar na oxidação do combustível. A resistência global da MEA pode ser determinada a partir do declive da região praticamente linear da curva de polarização da FC, e é resultado da resistência eléctrica dos vários materiais constituintes dos eléctrodos e das camadas de difusão de gases, e de limitações na condução de protões pela PEM. As perdas energéticas, em virtude do limite de transferência de massa, ocorrem devido à formação dos produtos de reação, que dificultam o escoamento dos fluidos nos canais dos pratos bipolares atingindo um limite de corrente máxima. As perdas óhmicas e a limitação de transporte mássico podem ser melhoradas através da geometria da célula e da utilização de materiais mais condutores, enquanto as perdas por activação dependem sobretudo do material electrocatalisador. A grande desvantagem das PEMFCs reside no facto de os catalisadores mais utilizados serem materiais bastante caros e, além disso, apresentarem uma cinética lenta para o processo de reação de redução do oxigénio, o qual é o agente oxidante mais utilizado para este tipo de dispositivos electroquímicos. À luz do exposto, torna-se necessário desenvolver materiais catódicos mais baratos e com maior eficiência.

## 2.2. REDUÇÃO DO OXIGÉNIO MOLECULAR

O oxigénio é o elemento químico mais abundante na crosta terrestre, e, na sua forma livre, constitui 23% da massa da atmosfera, sendo, portanto, um elemento facilmente acessível [4]. Em adição, trata-se de um produto que não é caro quando adquirido no estado puro, nem é tóxico. Como tal, o

$O_2$  é bastante utilizado como agente oxidante em diversos dispositivos electroquímicos (*e.g.*, células de combustível, baterias metal/ar), e, consequentemente, a reação catódica da redução do oxigénio molecular (RRO) representa uma reação com grande importância tecnológica, sobretudo para a área do armazenamento e conversão energética [5]. A RRO em meio alcalino e em meio ácido está representada nas seguintes equações químicas, respectivamente:



A RRO é um processo complexo que pode ocorrer através de uma multiplicidade de mecanismos e envolver muitos intermediários, o que depende da natureza do catalisador, do material de eléctrodo e do electrólito. No geral, considera-se apenas dois tipos de mecanismos, tal como aparece ilustrado na figura 2.2. No primeiro, a redução do oxigénio molecular a água ocorre num único passo com transferência de 4 electrões, enquanto no segundo, a RRO ocorre em dois passos diferentes com transferência de 2 electrões em cada um, tendo como intermediário o peróxido de hidrogénio,  $H_2O_2$ . O segundo mecanismo não é tão desejável devido à menor cinética do processo e à formação do agente corrosivo  $H_2O_2$  [5].

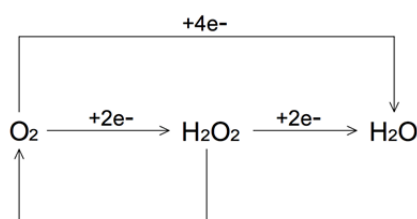


Figura 2.2: Ilustração dos dois mecanismos para a RRO

A platina é o material mais utilizado como catalisador para a RRO. Contudo, este metal nobre é muito caro e tem reservas naturais limitadas, o que impossibilita a comercialização em larga escala dos dispositivos electroquímicos que utilizem a platina como electrocatalisador. Além disso, a cinética lenta da reação catódica continua a determinar a velocidade global dos processos redox que envolvem a RRO. Isto acontece porque a energia de ligação entre os átomos do oxigénio molecular é elevada (498 kJ/mol), o que provoca um aumento da energia de activação da RRO, que, por sua vez, leva a um aumento do sobrepotencial de activação dos dispositivos electroquímicos. Em consequência, é necessário desenvolver catalisadores alternativos com melhor desempenho e menor custo que a platina. Nas últimas décadas, a comunidade científica tem dedicado um grande esforço de forma a desenvolver materiais catódicos que viabilizem a utilização dos dispositivos electroquímicos que utilizam este agente oxidante.

Os principais critérios para que um dado material tenha potencial catalítico para a RRO são os que se em seguida se elenca [6]:

- Actividade electrocatalítica: este critério é o mais importante, sendo essencial para qualquer material electrocatalítico para a RRO. Um catalisador deve possuir uma actividade electrocatalítica elevada de forma a aumentar a cinética do processo, e a sua actividade tem de ser estável ao longo do tempo;

- Condutividade eléctrica elevada: o electrocatalisador e a matriz de suporte devem ser bons condutores eléctricos de forma a que o processo catalítico tenha um bom desempenho e evite, assim, um aumento das perdas óhmicas;
- Elevada estabilidade química e electroquímica: por um lado, é necessário que o electrocatalisador não seja oxidado pelo oxigénio nem pelos intermediários formados na RRO. Por outro lado, para poder ser utilizado numa célula de combustível, deve ser inerte à espécie utilizada como combustível, pois as moléculas da espécie anódica podem difundir até à região catódica (normalmente conhecido como *crossover*), através da PEM, e oxidar na superfície catalítica do cátodo numa reação directa entre a molécula e a espécie oxidante, o que provoca um potencial misto levando à diminuição do potencial global [7–12];
- Interação forte entre a partícula de catalisador e a superfície de suporte: a partícula electrocatalítica tem de ficar imobilizada irreversivelmente na superfície do substrato ou na matriz de suporte de modo a que não seja removida do eléctrodo durante o processo redox. A isto acresce que, uma forte interação electrónica entre o electrocatalisador e o suporte do mesmo permite um aumento da transferência de electrões no processo da RRO;
- Estrutura óptima: a morfologia, composição, porosidade, distribuição e tamanho das partículas electroactivas variam a actividade e estabilidade dos electrocatalisadores para a RRO. Como tal, é necessário otimizar o método de crescimento dos filmes com o intuito de aumentar a actividade electrocatalítica dos eléctrodos modificados.

Os electrocatalisadores que têm sido alvo de maior pesquisa são os seguintes: metais nobres e ligas com os mesmos, materiais à base de carbono (grafeno, nanopartículas), quinonas e seus derivados, compostos macrocíclicos com metais de transição, carbonetos de metais de transição, e calcogénios de metais de transição.

### 2.3. METALOPORFIRINAS: MOLÉCULAS BIO-INSPIRADAS

As metaloporfirinas são uma classe de compostos orgânicos com uma estrutura geral macrocíclica formada por quatro anéis pirrólicos (tetrapirrólicos) ligados por ligações metínicas (-CH-), e que possuem um átomo metálico central ligado a quatro átomos de azoto (N<sub>4</sub>-M). Os grupos funcionais e o átomo central definem as características químicas e electroquímicas destes complexos orgânicos. A figura 2.3 ilustra as estruturas de uma porfirimina e de uma metaloporfirina com 4 grupos sulfonatofenil.

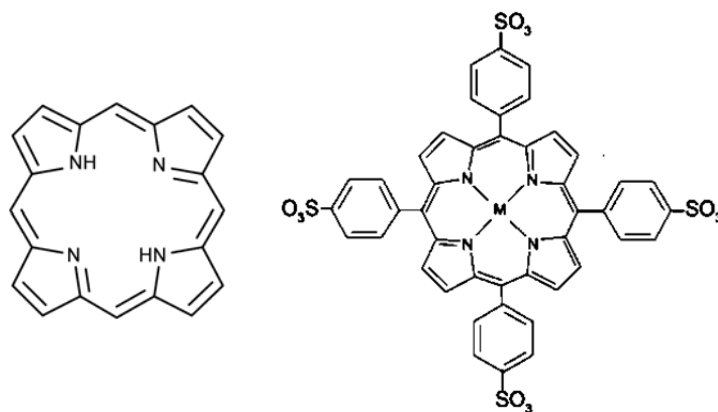


Figura 2.3: Ilustração da estrutura de uma porfirimina e de uma meso-tetra 4-sulfonatofenil M porfirimina.

Estes compostos orgânicos têm demonstrado um grande potencial catalítico para inúmeras reações químicas fundamentais em processos biológicos e para reações químicas tecnologicamente importantes. Os exemplos mais notáveis consistem na utilização de complexos de metaloporfirinas inspirados biologicamente, tais como as ferroporfirinas que são inspiradas na hemoglobina (molécula responsável pelo transporte do oxigénio no sistema circulatório), ou as porfirinas de magnésio, inspiradas na clorofila que é a molécula essencial à fotossíntese das plantas, pois permite a captação de energia solar e posterior conversão da mesma em energia química [13]. Como tal, estes complexos têm suscitado na comunidade científica um enorme interesse na sua utilização como material electrocatalítico para a RRO [14–25]. Os metais de transição que têm sido mais estudados como metal central são o Fe, Co, Ni, Cu e Mn. Destes metais, as porfirinas de Fe e Co são as que apresentam maior actividade catalítica, e para além disso, são bastante selectivas, não apresentando actividade catalítica para a oxidação de alguns combustíveis, tais como o metanol, e, nesse sentido, apresentam grande potencial como material catódico diminuindo as perdas por activação [26]. A teoria das orbitais moleculares tem sido utilizada para explicar o processo da activação do oxigénio pelas metaloporfirinas, a qual descreve que a transferência de electrões entre o metal central do complexo macrocíclico e as orbitais antiligantes favorece a redução do oxigénio [27]. Os principais parâmetros que afectam a actividade catalítica e a estabilidade das metaloporfirinas são a estrutura química (tipo de metal central, de ligações e de grupos funcionais) e o método de modificação do eléctrodo. A inserção destas moléculas na superfície dos eléctrodos pode ser realizada quimicamente, através de *dropcasting* e pirólise, ou electroquimicamente, através da imobilização directa ou da oclusão numa matriz de suporte. As técnicas electroquímicas são preferíveis porque permitem controlar a estrutura morfológica dos eléctrodos modificados e a reprodutibilidade dos mesmos. Ademais, não necessitam de tratamento térmico, o qual pode levar à destruição das metaloporfirinas [26]. A actividade catalítica para a RRO é associada às ligações N-M [28].

O mecanismo de redução do oxigénio depende da natureza do metal central. A maior parte dos complexos de ferro consegue reduzir o oxigénio directamente a água através da transferência de 4 electrões, enquanto a maioria dos compostos de cobalto realiza o processo de redução do oxigénio através de dois passos com transferência de 2 electrões e formação do intermediário  $H_2O_2$  [29]. O agente corrosivo  $H_2O_2$  pode atacar a superfície do electrocatalisador levando à libertação do metal central e consequente perda de actividade electrocatalítica. Apesar das porfirinas de ferro proporcionarem uma maior cinética à RRO, as de cobalto apresentam uma maior estabilidade electroquímica perante meios ácidos, tal como acontece nas PEMFC.

## 2.4. POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros electronicamente condutores (PEC) são um grupo de compostos orgânicos que possuem uma combinação única de propriedades muito específicas e que têm despertado um grande interesse junto da comunidade científica. Por um lado, estes materiais apresentam as propriedades eléctricas e ópticas dos metais ou semicondutores, por outro lado, exibem propriedades mecânicas atractivas, podem ser sintetizados facilmente e com a estrutura morfológica desejada. Por conseguinte, estas propriedades conferem aos PEC uma enorme variedade de potenciais aplicações nas mais diversas áreas, tais como na protecção à corrosão, no armazenamento energético [30], em sensores, dispositivos electrocrómicos, músculos artificiais [31–34], em membranas de transferência iónica e em electrocatálise [35,36].

O primeiro polímero conductor a ser sintetizado electroquimicamente foi a polianilina, por Letheby em 1862, através da oxidação anódica da anilina em meio ácido. Não obstante, estes materiais só ganharam interesse a partir do ano de 1977, quando, inesperadamente, MacDiarmid e outros evidenciaram propriedades condutoras no poliacetileno dopado com iodo, o que despertou um elevado interesse e, consequentemente, promoveu o estudo de outros compostos orgânicos pelo

meio científico [35]. Cumpre mencionar que o reconhecimento dado à descoberta destes investigadores foi tal, que lhes foi atribuído o prémio Nobel da química em 2000.

Estes materiais possuem uma estrutura em cadeia composta por ligações simples  $\sigma$  e duplas que, por sua vez, são compostas por uma ligação  $\sigma$  e uma  $\pi$ , entre os átomos de carbono, tal como se ilustra na figura 2.4. As ligações  $\sigma$ , devido ao facto de serem fortes, asseguram a resistência das cadeias, ao passo que as ligações  $\pi$ , como são mais fracas, permitem que a deslocalização de electrões seja facilitada, tornando as cadeias electricamente condutoras.

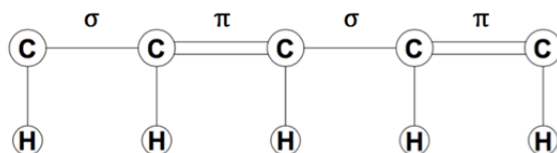


Figura 2.4: Ilustração da estrutura dos polímeros condutores.

Caso os polímeros não estejam no estado dopado apresentam um comportamento isolador ou semi-conductor; porém, se forem sujeitos a um processo de dopagem, comportam-se como metais. A dopagem consiste na inserção de portadores de carga na estrutura polimérica, e tal como acontece com os semicondutores, pode ser do tipo n ou do tipo p através da redução ou da oxidação parcial do polímero, respectivamente. Este processo ocorre durante a síntese de polímeros e pode ser realizado por via química, electroquímica e através de fotodopagem. No caso da dopagem electroquímica, esta consiste num processo redox reversível, no qual se verifica a inserção e expulsão de contra-íões (dopantes), acompanhados de solvente, com o propósito de assegurar a electroneutralidade do polímero. O tipo de dopante e a sua concentração altera as propriedades dos filmes, tais como a rugosidade, morfologia, porosidade, cor e condutibilidade.

A condutividade eléctrica destes materiais é explicada através da teoria de bandas, tal como aparece ilustrado na figura 2.5. A oxidação do polímero leva à formação de um polarão (ii), o qual é um radical catião de  $\text{spin}=1/2$ , provocando distorções locais na cadeia polimérica. Como tal, verifica-se a criação de novos níveis energéticos entre a banda de condução e a de valência. A posterior oxidação leva à formação de um bipolarão (iii) de  $\text{spin}=0$ , aumentando a distorção local da cadeia. Com o aumento do número de polarões formam-se bandas bipolarónicas (iv) no hiato óptico, o que promove o aumento da condutividade eléctrica do material.

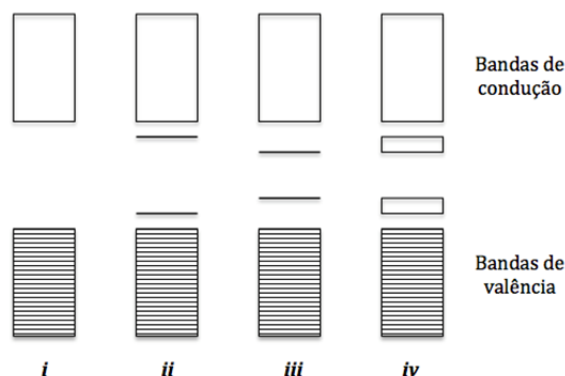


Figura 2.5: Esquema da teoria de bandas: estado neutro (i), polarão (ii), bipolarão (iii), bandas bipolarónicas (iv).

A síntese de polímeros condutores pode ser realizada por métodos químicos ou electroquímicos. Contudo, o crescimento electroquímico apresenta várias vantagens, tais como, a obtenção de filmes com elevado grau de pureza, o controlo da espessura e estrutura dos filmes, e a possibilidade de utilização de técnicas de caracterização *in-situ*. Os requisitos que um monómero tem de possuir para que se consiga efectuar a electropolimerização do mesmo são os seguintes: ter um potencial redox possível de alcançar, tendo em conta o substrato sobre o qual se quer realizar a electrodeposição e o meio electrolítico utilizado para o efeito; o radical catião originado pela oxidação do monómero tem de reagir mais facilmente com outro radical catião ou com um monómero do que com as outras espécies presentes no electrólito; e o polímero formado tem de possuir um menor potencial de oxidação que o do monómero. Além disso, as ligações entre as cadeias aromáticas devem ser na posição  $\alpha$ - $\alpha$ , de modo a produzir configurações planares, o que permite uma boa deslocalização dos electrões  $\pi$  e, consequentemente, garante a conductividade electrónica nas cadeias poliméricas.

Os factores que influenciam a deposição electroquímica e, consequentemente, a estrutura e as propriedades dos filmes poliméricos são os que abaixo se elencam: [36,37]

- Técnica electroquímica: a técnica utilizada para efectuar a electropolimerização e os parâmetros electroquímicos da mesma têm uma enorme influência sobre as características morfológicas dos filmes e, portanto, permitem controlar o processo de crescimento de modo diferente. O crescimento pode ser realizado de forma potenciodinâmica, potenciostática ou galvanostática. No caso de um crescimento potenciodinâmico, à medida que a velocidade de varrimento diminui, a porosidade e as irregularidades dos filmes aumentam. Adicionalmente, o facto de existir um varrimento de potencial facilita a formação de óxidos na superfície do substrato durante os primeiros ciclos de crescimento, o que provocará uma alteração do crescimento do polímero e uma consequente alteração da estrutura morfológica. O crescimento potenciostático ou galvanostático promove um crescimento homogéneo, regular e com maior aderência [38];
- Composição da solução de crescimento: as concentrações e os tipos de monómero e de electrólito de suporte utilizados para o crescimento do filme influenciam a estrutura morfológica e as propriedades electroquímicas dos filmes. Cada tipo de monómero possui um determinado intervalo de potenciais no qual é oxidado ou reduzido, o qual vai determinar a janela de trabalho ou o potencial aplicado para crescimentos potenciodinâmicos ou potenciostáticos, respectivamente. O electrólito de suporte tem como objectivos aumentar a condutividade da solução, eliminar o efeito da dupla camada na cinética dos processos redox, e eliminar a migração das espécies electroactivas [5]. Além disso, os iões do electrólito de suporte também participam como contra-íões no processo redox do polímero de forma a manter a electroneutralidade do mesmo. Como tal, o tamanho dos iões pode influenciar a estrutura do polímero, pois iões demasiado grandes podem levar à deformação da estrutura do filme.
- Tipo de substrato e pré-tratamento: o tipo de substrato influencia a síntese do filme. Existem vários materiais utilizados como eléctrodo de trabalho de acordo com a natureza do estudo. Para a electrodeposição de material catalítico os eléctrodos mais utilizados são os de platina, ouro e carbono vítreo. O pré-tratamento do substrato depende do tipo de eléctrodo de trabalho utilizado. No caso de um eléctrodo de cabeça, o pré-tratamento apenas pode ser mecânico, através de polimento, e electroquímico, através de polarização anódica ou catódica. Caso o eléctrodo seja *stand alone*, além dos tratamentos anteriores, pode igualmente ser exposto aos ultrassons, de forma a remover eventuais partículas de alumina depois do polimento, e ao tratamento de *annealing*. Estes procedimentos alteram as propriedades da superfície, e em consequência, altera a nucleação polimérica [5]. Para obter resultados coerentes e reprodutíveis é necessário realizar um procedimento metódico e rigoroso.

### 1.4.1. POLIPIRROLE

O polipirrole (PPy) é um polímero condutor da família dos compostos heterocíclicos aromáticos [35], que tem sido alvo de estudo intenso pela comunidade científica em virtude das vantagens que este apresenta relativamente a outros polímeros condutores. De entre as várias vantagens, pode destacar-se a vantagem ambiental devido à possibilidade de electropolimerização em meio aquoso, a boa estabilidade que este polímero apresenta perante condições ambientais e a facilidade de síntese quer química, quer electroquimicamente [39].

O mecanismo de crescimento do PPy encontra-se ilustrado na figura 2.6. Inicialmente, dá-se a oxidação do monómero de pirrole (**1**), formando-se um radical catião (RC), o qual é uma espécie altamente reactiva com a capacidade de reagir mais facilmente com um monómero ou com outro RC, do que com outras espécies. A formação de um bipirrole (dímero) pode dar-se por dois mecanismos: no primeiro, o RC reage com um monómero (**2a**) e, seguidamente, é oxidado e desprotonado, formando-se um dímero; no segundo, o RC reage directamente com outro RC (**2b**), seguido da desprotonação. Então, o processo continua até à formação de oligómeros (**3**), que à medida que vão aumentando de tamanho vão perdendo solubilidade no meio, até atingir um tamanho crítico, no qual os oligómeros se tornam insolúveis, levando à precipitação dos mesmos na superfície do substrato [40]. As microrugosidades no substrato promovem a formação de núcleos a partir dos quais se inicia o crescimento de agregados em forma de nódulo e a consequente, formação de filme polimérico.

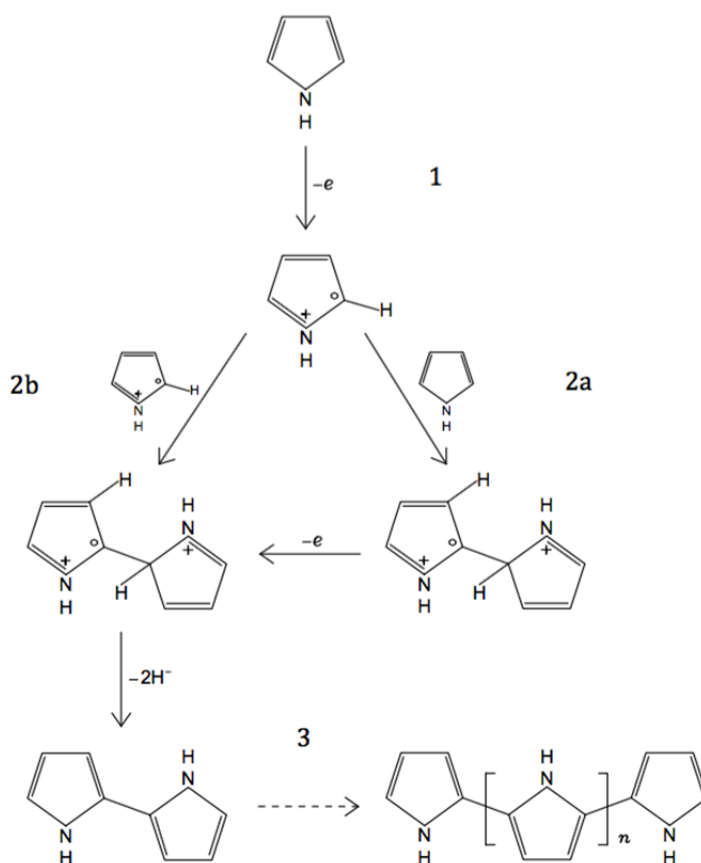


Figura 2.6: Ilustração do mecanismo de crescimento do PPy.

A electropolimerização do PPy pode ser realizada numa grande variedade de meios electrolíticos, o que pode alterar as propriedades dos filmes crescidos, tais como a morfologia, a condutividade e o comportamento mecânico [37,41–46]. A natureza do anião dopante afecta pouco a morfologia da superfície dos filmes de PPy com espessuras inferiores a 1000 nm, nas quais os núcleos formados

na superfície têm uma forma globular e estão orientados nos riscos presentes no substrato. No entanto, para filmes mais espessos dopados com cloreto ou perclorato a estrutura morfológica tem a forma de couve-de-flor [45]. A síntese electroquímica do PPy pode ser executada através de técnicas potenciodinâmicas, potenciostáticas e galvanostáticas. Estas técnicas e os parâmetros electroquímicos das mesmas alteram as propriedades dos filmes poliméricos.

O potencial de oxidação do monómero varia com a natureza do substrato e da solução electrolítica. Nessa medida, na electropolimerização do PPy é essencial não aplicar um potencial demasiado elevado de forma a não sobreoxidar o polímero. A sobreoxidação é uma reacção electroquímica irreversível na qual existe perda de massa do polímero que provoca a diminuição da conductividade eléctrica do mesmo e a formação de grupos funcionais carbonilo [47,48]. Este processo, em meio aquoso, pode estar relacionado com a evolução do oxigénio, pois os respectivos potenciais são coincidentes [49,50]. A diminuição do pH da solução electrolítica provoca um aumento no valor do potencial anódico no qual se dá a sobreoxidação do polímero [49,51].

O polipirrole tem sido estudado em diversas áreas, como, a título de exemplo, no armazenamento energético como material de eléctrodo para supercondensadores electroquímicos [30,52,53], na protecção da corrosão funcionando como uma protecção anódica para os metais a prevenir a oxidação [54–60], e nos músculos artificiais aproveitando a expansão e contracção do polímero durante a oxidação e a redução do mesmo, respectivamente [61–64].



## CAPÍTULO 3 – EXPERIMENTAL

Após ter-se procedido a um enquadramento da investigação e ter-se estabelecido os fundamentos teóricos necessários para a realização do trabalho experimental, no presente Capítulo serão apresentados os reagentes químicos utilizados para a preparação das soluções durante a realização do trabalho experimental, os materiais e equipamentos utilizados, assim como os métodos experimentais. Em acréscimo, também serão abordadas as técnicas que foram utilizadas para realizar a polimerização electroquímica e a posterior caracterização electroquímica e óptica dos eléctrodos modificados.

### 3.1. DETALHES EXPERIMENTAIS

#### 3.1.1. REAGENTES QUÍMICOS

Para a realização deste trabalho experimental foram utilizados os reagentes químicos que se descrevem na tabela seguinte:

Tabela 1: Reagentes utilizados nos ensaios experimentais e respectivas fórmulas químicas, marcas e purezas.

Reagente	Nome	Fórmula química	Marca	Pureza (%)
<b>Solvente</b>	Água	H <sub>2</sub> O	Millipore	<sup>d</sup>
<b>Electrólito de suporte</b>	Perclorato de lítio	LiClO <sub>4</sub>	Acros	≥99
<b>Porfirina</b>	Cianocobalamina (Vitamina B12)	C <sub>63</sub> H <sub>88</sub> CoN <sub>14</sub> O <sub>14</sub> P	F. Hoffmann – La Roche	p.a.
	Meso-tetra 4-sulfonatofenil ferro(III) porfirina (FeTSPP)	C <sub>44</sub> H <sub>28</sub> ClFeN <sub>4</sub> O <sub>12</sub> S <sub>4</sub>	Frontier Scientific	p.a.
	Meso-tetra 4-sulfonatofenil cobalto(III) porfirina (CoTSPP)	C <sub>44</sub> H <sub>28</sub> ClCoN <sub>4</sub> O <sub>12</sub> S <sub>4</sub>	Frontier Scientific	p.a.
<b>Monómero</b>	Pirrole	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	Acros	99 <sup>e</sup>
<b>Outros reagentes</b>	Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck	100

<sup>d</sup> A água tri-destilada apresenta uma resistividade igual a 18.2 MΩ.cm para a temperatura ambiente (cerca de 25 °C)

<sup>e</sup> O monómero foi frequentemente destilado de forma a garantir a ausência de oligómeros e de água, e foi guardado a uma temperatura de cerca de 4 °C numa atmosfera inerte de azoto. Como tal, assume-se uma pureza próxima dos 100%.

### 3.1.2. MATERIAL E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

As experiências electroquímicas foram todas realizadas à temperatura ambiente e, à excepção dos ensaios nos quais se utilizou acetonitrilo como solvente, a preparação das soluções e a lavagem dos materiais foram sempre efectuadas com recurso a água tri-destilada. As soluções foram sempre preparadas antes de cada ensaio de forma a que, no caso da solução de polimerização, a concentração de monómero fosse sempre a mesma e evitasse a formação de oligómeros.

A electropolimerização do monómero e a posterior caracterização por voltametria cíclica foram realizadas utilizando duas células electroquímicas de vidro com dois (ilustrado na figura 3.1) e três compartimentos, respectivamente, recorrendo a um potenciostato (CH Instruments, 600D) e ao respectivo *software*. A modificação dos eléctrodos foi sempre realizada através de técnicas electroquímicas potenciostáticas ou potenciostáticas de um único impulso e de duplo impulso. As células electroquímicas são construídas em vidro e têm uma entrada e respectiva saída com borbulhador para controlar a atmosfera dentro da célula, de acordo com a natureza da experiência. O “capilar de Luggin” tem o objectivo de aproximar o mais possível o eléctrodo de referência ao eléctrodo de trabalho, minimizando assim a resistência da solução entre os dois eléctrodos. O eléctrodo de trabalho (ET) consiste num substrato em forma de disco que está montado no centro de um disco concêntrico de Teflon, selados com uma resina epóxida (araldite). Como substrato para o electrocrescimento, utilizou-se um ET de carbono vítreo com uma área geométrica de  $0,196 \text{ cm}^2$ , devido ao facto de ser um substrato conductor de baixo custo e com elevada porosidade, o que permite uma boa adesão ao filme. Os eléctrodos secundários (ES) consistem ambos numa chapa de platina, sendo que os ES usados para o crescimento e para a caracterização têm uma área geométrica de  $1.8$  e  $2 \text{ cm}^2$ , respectivamente. Os ES têm sempre de possuir uma área superior aos ET com o fito de não limitar a reação à respectiva área. O eléctrodo de referência (ER), que foi utilizado em todos os ensaios electroquímicos é um eléctrodo saturado de calomelanos (ESC).

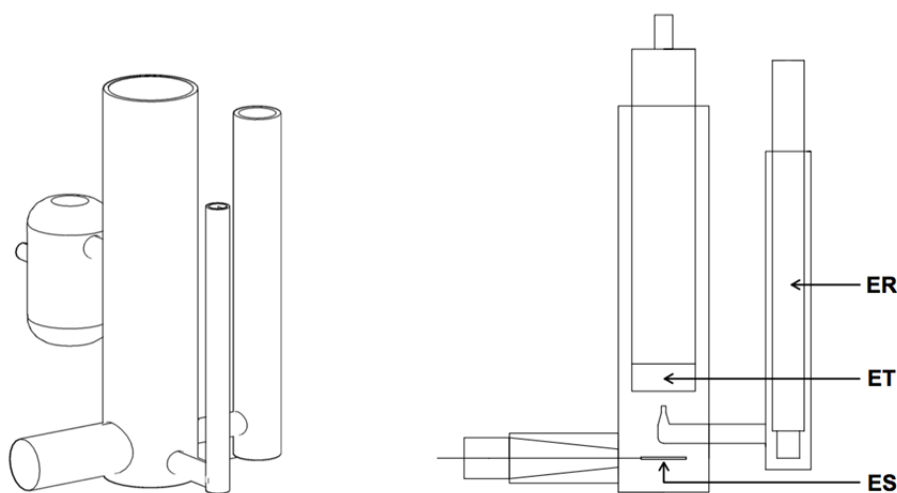


Figura 3.1: Ilustração da célula electroquímica de dois compartimentos utilizada para realizar modificação dos substratos, e os respectivos eléctrodos de trabalho, de referência e secundário.

Antes de cada ensaio, o eléctrodo de trabalho foi polido mecanicamente numa superfície abrasiva, tendo-se utilizado suspensões de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , da marca Buehler) com granulometrias sucessivamente mais baixas ( $1$  e  $0,3 \mu\text{m}$ ) e lavado com água, durante e no final do polimento; e o eléctrodo secundário foi queimado para remover qualquer material orgânico que possa estar na superfície do mesmo. Além disso, para a modificação dos eléctrodos e para a primeira

caracterização electroquímica (sem oxigénio presente), as soluções foram previamente desarejadas com azoto, o qual foi borbulhado durante 20 minutos, e, no caso da caracterização da RRO, as soluções foram arejadas durante 15 minutos. Devido ao facto de ser mais difícil remover o oxigénio presente nas soluções do que inseri-lo nas mesmas, os ensaios de caracterização dos eléctrodos modificados para a RRO, ou seja, com oxigénio presente, foram sempre realizados depois da caracterização em atmosfera inerte.

Os parâmetros ópticos, a espessura e a porosidade relativa dos filmes crescidos foram determinadas através de elipsometria *in-situ*. Para tal, utilizou-se um elipsómetro de analisador rotativo SENTECH 400, no qual o feixe de luz é gerado por um laser de He-Ne com um comprimento de onda de 632.8 nm. Os estudos elipsométricos *in-situ* foram realizados exclusivamente para o crescimento potenciostático da matriz polimérica na presença e ausência das moléculas electroactivas em estudo para as melhores condições de crescimento que foram determinadas anteriormente. O crescimento electroquímico foi realizado utilizando um potenciostato Princeton Applied Research model 273A e o gráfico foi obtido através de um registador analógico (Yokogawa 3023 X-Y Recorder). A célula electroquímica utilizada para a elipsometria *in-situ* está ilustrada na figura 3.2. O ET utilizado para esta célula consiste num eléctrodo *stand alone* de platina em forma de disco com uma área geométrica de  $0.78\text{ cm}^2$ , contudo a área da abertura do material isolador que evita a fuga de solução (Teflon) é que dita a área de trabalho total (cerca de  $0.28\text{ cm}^2$ ). O eléctrodo secundário é uma rede de platina que se encontra segura na parte interior da tampa da célula, de modo a ficar imersa na solução sem interferir com o feixe de luz. E, por fim, o ER é um eléctrodo saturado de calomelanos.

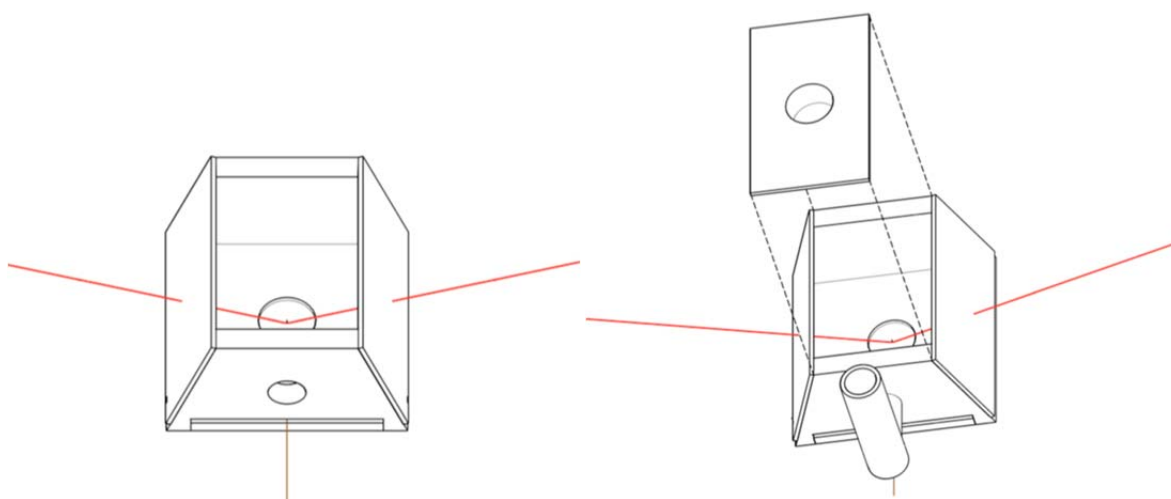


Figura 3.2: Ilustração da célula electroquímica utilizada nos ensaios elipsométricos *in-situ*.

Os dados experimentais electroquímicos e elipsométricos foram tratados através do *software* Matlab®, tendo sido programado para o efeito durante a realização da presente tese. As curvas de simulação dos parâmetros elipsométricos obtidos experimentalmente foram realizadas através de 3 camadas diferentes cujas interfaces se situam próximo do máximo e do mínimo de  $\Psi$ . Os índices de refacção das soluções de crescimento para as diferentes porfirinas foram determinados através de um refractómetro (Atago NAR-1T liquid); e no caso do substrato de platina, os parâmetros ópticos foram simulados a partir do valor do índice de refacção da porfirina em estudo e dos primeiros valores do  $\Psi$  e do  $\Delta$  do ensaio elipsométrico.

As metaloporfirinas utilizadas para a realização deste trabalho de investigação, nomeadamente a cianocobalamina e as porfirinas de ferro e cobalto, encontram-se representadas nas seguintes figuras 3.3 e 3.4, respectivamente.

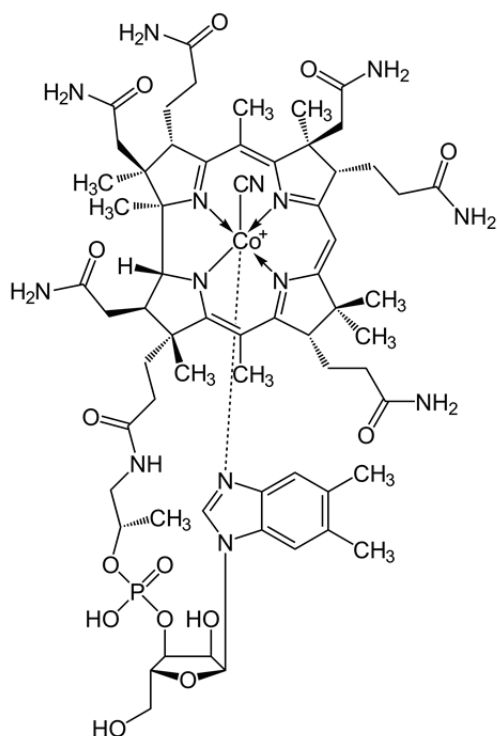


Figura 3.3: Representação da estrutura da cianocobalamina

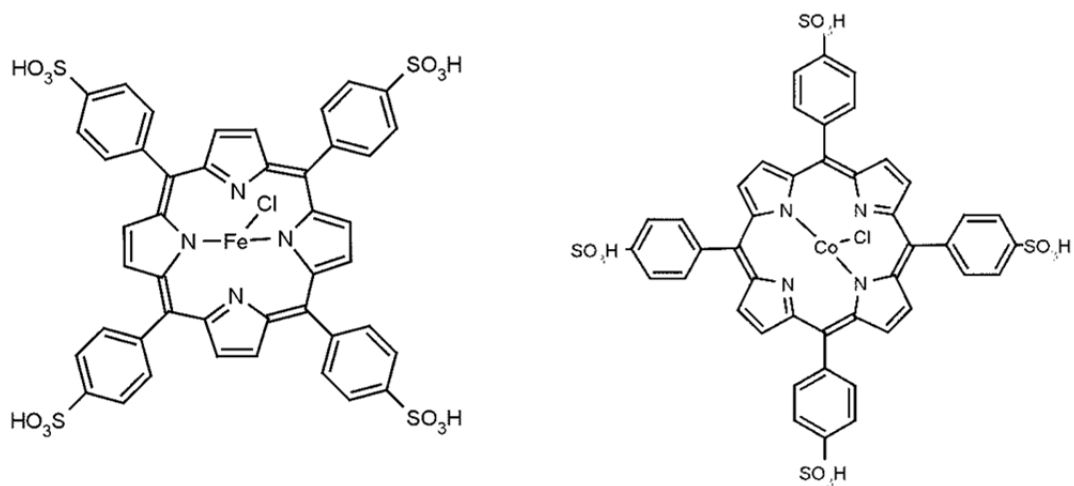


Figura 3.4: Representação das estruturas da meso-tetra 4-sulfonatofenil Fe(III) porfirina e da meso-tetra 4-sulfonatofenil Co(III) porfirina.

### 3.2. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

### 3.2.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica é uma técnica electroquímica bastante útil, que, a partir da evolução do voltamograma - gráfico da densidade de corrente em função da diferença de potencial - pode fornecer rapidamente informação qualitativa sobre as reações electroquímicas do eléctrodo em estudo num determinado meio, e através do tratamento dos dados voltamétricos é possível determinar quantitativamente determinados parâmetros electroquímicos. No caso da RRO, esta técnica permite compreender a resposta electroquímica dos electrocatalisadores e quantificar a actividade catalítica dos mesmos para a redução do oxigénio molecular.

Esta técnica consiste na aplicação de um potencial ao eléctrodo de trabalho (ET), o qual se encontra mergulhado numa solução em repouso, e na medição da corrente resultante. O potencial do ET é medido relativamente a um eléctrodo de referência, e é varrido linearmente, sendo compreendido numa janela de potenciais previamente estabelecida ( $E_1$  e  $E_2$ ), com uma determinada velocidade de varrimento –  $v$  – que, por sua vez, determina a escala de tempo da experiência. Caso o varrimento seja iniciado ( $E_i$ ) no potencial de circuito aberto (PCA) no sentido negativo, o mesmo segue até atingir o valor do limite catódico ( $E_1$ ). Então, a direcção do varrimento de potencial é invertida, e segue no sentido positivo até atingir o limite anódico ( $E_2$ ), e assim sucessivamente durante  $n$  ciclos, tal como aparece ilustrado na figura 3.5.

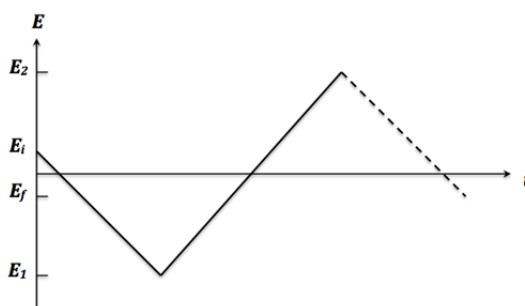


Figura 3.5: Ilustração do potencial em função do tempo para voltametria cíclica.

A corrente resultante é constituída por corrente faradaica, a qual se baseia na transferência de carga heterogénea na interface eléctrodo-solução, ou seja, o fluxo de electrões correspondente à redução ou oxidação das espécies electroactivas presentes no meio; e por corrente capacitiva, que resulta da separação de cargas na dupla camada entre o eléctrodo e a solução. A reação de transferência de carga heterogénea é descrita pela equação de corrente-sobrepotencial que abaixo se enuncia:

$$i = i_0 \left[ \frac{C_0(0, t)}{C_0^*} e^{-\alpha n f \eta} - \frac{C_R(0, t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha) n f \eta} \right] \quad (1)$$

onde  $i_0$  é a densidade de corrente de troca,  $\alpha$  é o coeficiente de transferência,  $n$  é o número de electrões envolvidos,  $f$  é igual a  $F/RT$ ,  $\eta$  é o sobrepotencial e  $C(0, t)$  e  $C^*$  representam a concentração da espécie oxidada ou reduzida à superfície do eléctrodo ao longo do tempo, e no seio da solução, respectivamente. A transferência de massa é descrita pelas equações de Fick:

$$i = nFD_i \frac{\delta C_i}{\delta x} \quad (2)$$

$$\frac{\delta C_i}{\delta t} = D_i \left( \frac{\delta^2 C_i}{\delta t^2} \right) \quad (3)$$

onde  $D_i$  é o coeficiente de difusão da espécie  $i$ .

Devido ao facto de a solução estar em repouso e de ter presente um electrólito de suporte, o que elimina a convecção e migração das espécies presentes, respectivamente, o transporte de massa ocorre exclusivamente por difusão, que, por seu turno, é um processo causado pelo gradiente de concentração entre a superfície do eléctrodo e o seio da solução.

A posição e a forma dos voltamogramas traduzem as propriedades e estrutura dos polímeros, e portanto, dependem de vários factores experimentais, tais como o substrato, a composição da solução de trabalho, a janela de potencial e a velocidade de varrimento. No caso da electropolimerização através de VC, o afastamento dos picos de oxidação e de redução do polímero reflecte um aumento da resistência interna do filme crescido, e o aumento da densidade de corrente no potencial de oxidação e de redução do polímero com o aumento do número de ciclos deve-se ao aumento de centros activos, o que poderá significar um aumento de espessura dos filmes. A caracterização do eléctrodo modificado através desta técnica electroquímica permite identificar os processos de dopagem e desdopagem do polímero, bem como a sua actividade catalítica para determinadas reacções electroquímicas.

Os parâmetros mais importantes na VC são as densidades de corrente dos picos anódicos e catódicos,  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$ , respectivamente, e os respectivos potenciais de pico anódico,  $E_{pa}$ , e de pico catódico,  $E_{pc}$  [5,65,66].

### 3.2.2. CRONOAMPEROMETRIA

A cronoamperometria é uma técnica electroquímica potencioestática muito eficiente para a análise quantitativa do processo de nucleação. Nesta técnica o potencial do ET é alterado a partir de um potencial inicial ( $E_1$ ), relativamente ao qual não ocorrem reacções de eléctrodo, para um potencial final ( $E_2$ ), no qual se dá o processo de oxidação/redução das espécies electroactivas presentes na solução, tal como está ilustrado na figura 3.6. Este processo é controlado pelo mecanismo de difusão das espécies iónicas do seio da solução para a superfície do eléctrodo de trabalho. No instante em que é aplicado o potencial final, o gradiente de concentração na camada de difusão é máximo, o que provoca um máximo de corrente no instante  $t=0$ . Então, a corrente começa a diminuir exponencialmente devido à formação da dupla camada, processo no qual a corrente capacitiva é dominante, até atingir um mínimo. Por fim, a corrente resultante é faradaica, sendo o processo controlado por difusão.

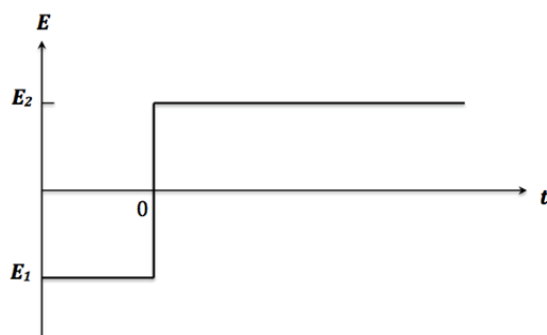


Figura 3.6: Ilustração do potencial em função do tempo para cronoamperometria.

Os cronoamperogramas representam as curvas resultantes da corrente em função do tempo, e a forma dos mesmos depende de vários factores tais como o substrato, a composição da solução electrolítica, o potencial aplicado ( $E_2$ ) e o tempo ao qual o mesmo é aplicado. Estes parâmetros experimentais influenciam a estrutura e propriedades dos eléctrodos modificados.

A corrente faradaica, para um eléctrodo plano, é expressa pela equação de Cottrell:

$$i = \frac{nFD^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (4)$$

onde  $i$  é a densidade de corrente,  $n$  é o número de electrões envolvidos na reacção,  $F$  é a constante de Faraday,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $C_0^*$  é a concentração das espécies oxidadas ou reduzidas no seio da solução e  $t$  é o tempo (largura de passo).

Para processos controlados exclusivamente por difusão a corrente é proporcional a  $t^{-1/2}$  e, como tal, a representação gráfica de  $i$  em função de  $t^{-1/2}$ , frequentemente utilizada como teste para controlo de difusão, é linear e passa na origem, e o coeficiente de difusão das espécies electroactivas pode ser determinado a partir do gradiente da recta.

Esta técnica é bastante utilizada para o crescimento de filmes poliméricos. Por um lado, permite realizar a electropolimerização de forma muito rápida com a obtenção de filmes mais densos; por outro lado, pode ser utilizada para a investigação de processos de formação de fase e de adsorção [5,65,66].

### 3.2.3. CRONOAMPEROMETRIA DE DUPLO IMPULSO

A cronoamperometria de duplo impulso é uma técnica potenciostática muito utilizada para o estudo de reacções EC. Nesta técnica o potencial inicial  $-E_1$  é escolhido com o intuito de que não ocorram quaisquer reacções de eléctrodo; então, a partir do instante  $t=0$ , é aplicado um potencial ao qual ocorrem reacções electroquímicas das espécies presentes no meio, durante uma determinada largura de passo,  $\tau$ . Depois, o potencial é alterado para um valor  $-E_3$  – sob o qual ocorrem as reacções complementares às anteriores, também durante  $\tau$  segundos. Este processo, que se encontra ilustrado na figura 3.7, é controlado por difusão e pode ser repetido durante  $n$  impulsos.

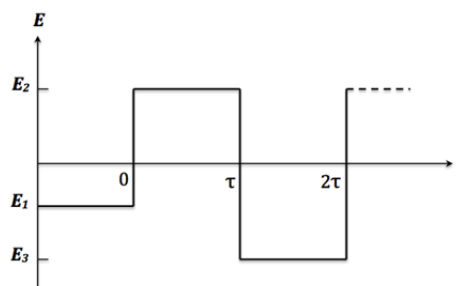


Figura 3.7: Ilustração do potencial em função do tempo em cronoamperometria de duplo impulso.

Para um eléctrodo plano, a densidade de corrente é dada pelas seguintes equações de Cottrell:

$$0 < t < \tau: \quad i = \frac{nFD^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (5)$$

$$\tau < t < 2\tau: \quad i = nFD^{1/2}C_0^*[\pi^{-1/2}(t - \tau)^{-1/2} - (\pi\tau)^{-1/2}] \quad (6)$$

Esta técnica permite determinar os coeficientes de difusão das espécies electroactivas e os produtos de uma determinada reacção electroquímica.

### 3.3. ELIPSOMETRIA

A elipsometria é uma técnica óptica não destrutiva que se baseia na determinação da variação do estado de polarização de um feixe de luz monocromático após reflexão especular, e é utilizada para caracterizar superfícies, interfaces e filmes finos através das suas propriedades ópticas, devido ao facto de se tratar de uma técnica bastante sensível à estrutura e espessura de filmes finos. Nesta técnica, um feixe colimado de luz monocromática com estado de polarização e comprimento de onda conhecidos é incidido na superfície da amostra em estudo com um ângulo de incidência,  $\phi_0$ , e o estado de polarização da luz reflectida é analisado.

Em 1861 Maxwell concluiu que a luz se comporta como uma onda electromagnética transversal, em virtude do facto da velocidade de propagação das ondas electromagnéticas, prevista pela equação das ondas, coincidir com o valor experimental da velocidade de propagação da luz. A radiação electromagnética é uma oscilação, em fase, dos campos eléctricos e magnéticos, os quais são perpendiculares um ao outro e à direcção da propagação de energia, e se propagam através do espaço, autossustentando-se. Na elipsometria, por convenção, utiliza-se apenas a componente eléctrica.

A maioria das fontes emissoras de luz, tal como algumas lâmpadas ou as estrelas, são não polarizadas, ou seja, têm os campos eléctricos orientados em todas as direcções possíveis perpendiculares à direcção da propagação. A luz polarizada tem os campos eléctricos com uma orientação específica. A polarização da luz pode ser conseguida através da passagem do feixe por



elementos ópticos ou provocando uma reflexão ao feixe sob condições específicas. Além disso, existem emissores que emitem luz polarizada. A polarização pode ser linear, circular ou elíptica.

A interacção de um feixe de luz incidente com uma determinada superfície provoca uma alteração do estado de polarização da luz especularmente reflectida. O vector campo eléctrico é composto por duas componentes ortogonais: a componente com direcção paralela –  $p$  – e a componente perpendicular ao plano de incidência –  $s$  – tal como se pode observar na figura 3.8. No caso de as componentes  $p$  e  $s$  estarem em fase, a radiação estará linearmente polarizada. Caso as mesmas tenham uma diferença de fase de  $90^\circ$ , então a radiação estará circularmente polarizada. Por fim, se as aludidas componentes tiverem uma diferença de fase maior que  $0^\circ$  e menor que  $90^\circ$ , então a radiação estará elipticamente polarizada.

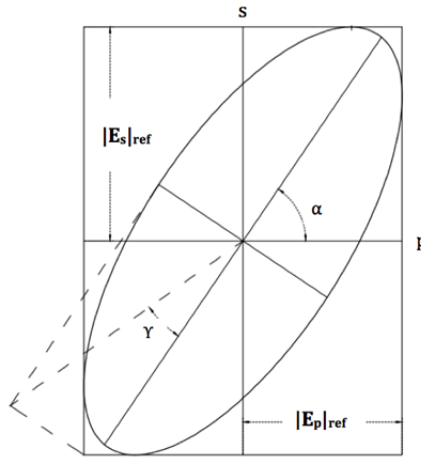


Figura 3.8: Ilustração da elipse e dos parâmetros elipsidade,  $\gamma$ , e azimute,  $\alpha$ .

Os coeficientes de reflexão de Fresnel –  $\hat{r}_p$  e  $\hat{r}_s$  – são as razões entre os vectores campo eléctrico do feixe reflectido –  $E_p^{ref}$  e  $E_s^{ref}$  – e os do feixe incidente –  $E_p^{inc}$  e  $E_s^{inc}$  – e permitem determinar as características ópticas de uma superfície. As componentes da luz paralela e perpendicular ao plano de incidência estão representadas, respectivamente, pelas equações seguidamente enunciadas:

$$\hat{r}_p = \frac{E_p^{ref}}{E_p^{inc}} \quad (7)$$

$$\hat{r}_s = \frac{E_s^{ref}}{E_s^{inc}} \quad (8)$$

Para um sistema constituído por duas fases semi-infinitas adjacentes, tal como pode ser observado na figura 3.9, os coeficientes de reflexão de Fresnel para as componentes paralela e perpendicular são dadas pelas seguintes equações, respectivamente:

$$\hat{r}_p^{01} = \frac{\hat{n}_1 \cos \phi_0 - \hat{n}_0 \cos \phi_1}{\hat{n}_1 \cos \phi_0 + \hat{n}_0 \cos \phi_1} \quad (9)$$

$$\hat{r}_s^{01} = \frac{\hat{n}_0 \cos \phi_0 - \hat{n}_1 \cos \phi_1}{\hat{n}_0 \cos \phi_0 + \hat{n}_1 \cos \phi_1} \quad (10)$$

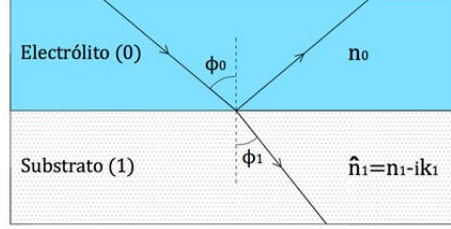


Figura 3.9: Representação esquemática da reflexão especular da luz num sistema constituído por 2 meios: electrólito e substrato.

onde,  $\hat{n}_0$  e  $\hat{n}_1$  são os índices de refração complexos das fases 0 e 1, e  $\phi_0$  e  $\phi_1$  são o ângulo de incidência no meio 0 e o ângulo de refração no meio 1, respectivamente. Os ângulos  $\phi_0$  e  $\phi_1$  estão relacionados pela lei de Snell:

$$\hat{n}_0 \sin \phi_0 = \hat{n}_1 \sin \phi_1 \quad (11)$$

Para uma determinada fase, o índice de refração é um número complexo, dado por:

$$\hat{n} = n - jk \quad (12)$$

onde  $k$  é o coeficiente de extinção e  $n$  é o índice de refração da fase em questão. O índice de refração pode ser utilizado como indicador da porosidade relativa de um filme ou substrato. Os poros de um material estão preenchidos pela solução electrolítica ou por ar. Como tal, caso o índice de refração do material em estudo seja próximo das propriedades ópticas do meio que está sobre o material pode-se concluir que o mesmo é muito poroso.

No caso de um sistema constituído por 3 fases, como é o caso de um filme homogéneo crescido sobre um substrato em contacto com ar ou com um electrólito, tal como está ilustrado na figura 3.10, os coeficientes de reflexão de Fresnel são dados pelas equações de Drude:

$$\hat{r}_p^{012} = \frac{\hat{r}_p^{01} + \hat{r}_p^{12} e^{-2j\beta}}{1 + \hat{r}_p^{01} \hat{r}_p^{12} e^{-2j\beta}} \quad (13)$$

$$\hat{r}_s^{012} = \frac{\hat{r}_s^{01} + \hat{r}_s^{12} e^{-2j\beta}}{1 + \hat{r}_s^{01} \hat{r}_s^{12} e^{-2j\beta}} \quad (14)$$

onde  $\beta$  é função da espessura,  $d$ , da fase do filme, definida pela seguinte equação:

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} \hat{n}_1 \cos \phi_1 \quad (15)$$

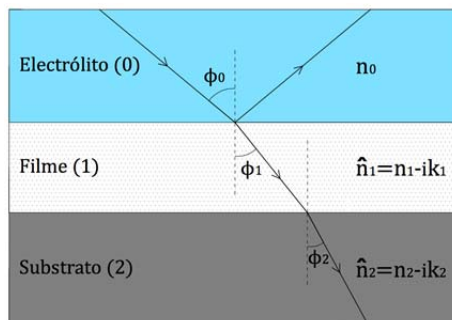


Figura 3.10: Representação esquemática da reflexão especular da luz num sistema constituído por 3 meios: electrólito, filme e substrato.

Na elipsometria apenas é possível determinar os parâmetros do desvio de fase –  $\Delta$  – e do ângulo azimutal –  $\Psi$  – os quais são calculados a partir dos ângulos medidos na elipse polarizada (a elipsidade –  $\gamma$  – e o azimute –  $\alpha$ ), representados na figura 3.8. O  $\Delta$  é a alteração de diferença de fase provocada pela interação com o material em estudo, podendo variar entre 0 e 360°. O  $\Psi$  representa a tangente da razão entre os valores absolutos dos coeficientes de reflexão de Fresnel, e o valor do mesmo pode variar entre 0 e 90°. A razão complexa –  $\rho$  – por um lado, representa a razão entre os coeficientes de reflexão para as componentes paralela e perpendicular, relativamente ao plano de incidência, e, por outro lado, relaciona os parâmetros elipsométricos,  $\Delta$  e  $\Psi$ , através das seguintes equações, respectivamente:

$$\rho = \frac{\hat{r}_p}{\hat{r}_s} \quad (16)$$

$$\rho = \tan \Psi e^{j\Delta} \quad (17)$$

Mediante da relação entre as equações (17) e (18), obtemos a equação fundamental da elipsometria, que relaciona os parâmetros elipsométricos –  $\Delta$  e  $\Psi$  – com os coeficientes de reflexão de Fresnel –  $\hat{r}_p$  e  $\hat{r}_s$ :

$$\tan \Psi e^{j\Delta} = \frac{\hat{r}_p}{\hat{r}_s} \quad (18)$$

No caso de um sistema composto por três fases, como a título de exemplo um filme polimérico crescido sobre um determinado substrato, os parâmetros  $\Delta$  e  $\Psi$  são função das propriedades ópticas (índices de refração,  $\hat{n}$ ) do meio, do filme e do substrato –  $\hat{n}_0$ ,  $\hat{n}_1$  e  $\hat{n}_2$  –, respectivamente; da

espessura do filme –  $d$ ; do ângulo de incidência –  $\phi_0$ ; e do comprimento de onda –  $\lambda$ . Tanto o ângulo de incidência como o comprimento de onda são definidos *a priori*. As propriedades ópticas do substrato são determinadas antes da modificação do mesmo através da medição dos valores de  $\Delta$  e  $\Psi$ . Se os estudos elipsométricos forem realizados *in-situ*, o meio 0 será um electrólito, e para determinar o índice de refração do mesmo pode-se utilizar um refractómetro. Caso as medições sejam realizadas *ex-situ*, o meio 0 será simplesmente o ar que, sendo um meio não absorvedor de luz, tem o coeficiente de extinção nulo ( $k=0$ ) e o índice de refração unitário ( $n=1$ ). Então, temos um sistema de 3 incógnitas –  $n_1$ ,  $k_1$  e  $d$  –, para apenas dois parâmetros experimentais –  $\Delta$  e  $\Psi$  –, e, portanto, não é possível uma solução analítica para a resolução do sistema, afigurando-se necessário um método computacional para estimar um dos parâmetros (normalmente o  $d$ ).

Um elipsómetro é um aparelho constituído por um emissor, uma base de apoio para a amostra, e um receptor, tal como está ilustrado na figura 3.11. O emissor, por sua vez, é constituído por uma fonte de luz monocromática não polarizada (*e.g.*, um laser He-Ne), e por um elemento óptico para controlar o estado de polarização do feixe de luz. A base da amostra pode ser ajustada tridimensionalmente de forma a que o feixe incida na amostra e que depois de reflectido pela amostra atinja certamente o receptor. Finalmente, o receptor é constituído por um elemento óptico que determina o estado de polarização do feixe de luz reflectido, e por um detector para medir a intensidade da luz [67,68].

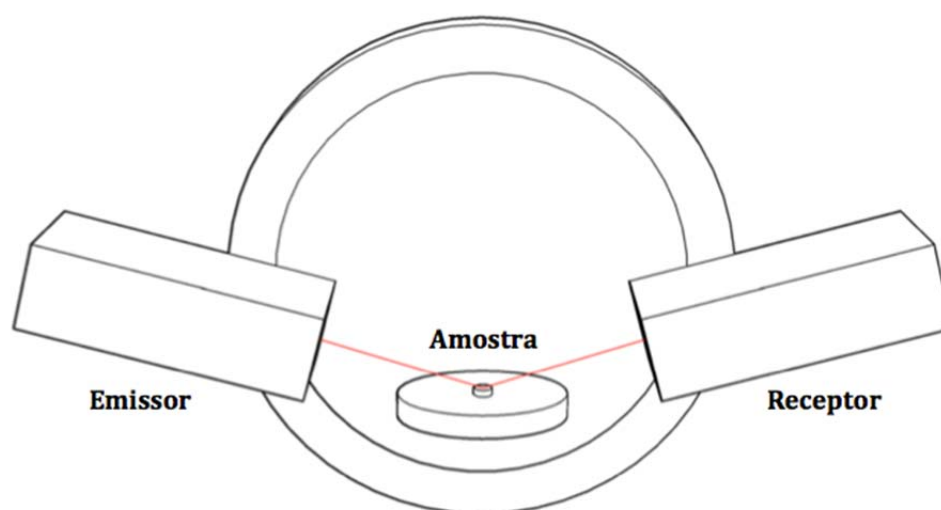


Figura 3.11: Ilustração do elipsómetro que é constituído, essencialmente, por um emissor, por uma base para a amostra e por um receptor.

### 3.4. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAIOS-X (XPS)

A espectroscopia fotoelectrónica de raios-X (XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy*) é uma técnica espectroscópica baseada no efeito fotoelétrico que permite identificar e quantificar todos os elementos, à excepção do H e do He, presentes nos primeiros 10 nm da superfície em estudo, com uma elevada sensibilidade [69]. A irradiação de fótons com uma energia específica sobre a superfície da amostra em estudo provoca a ionização das orbitais internas dos átomos que sofreram excitação, e consequentemente são emitidos fotoelectrões com uma determinada energia cinética [70], tal como está ilustrado na figura 3.12.

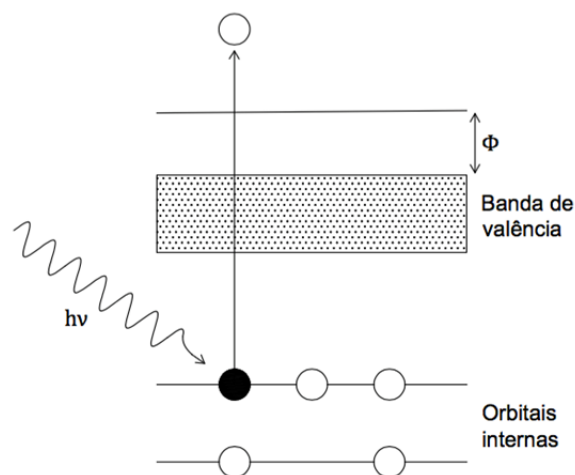


Figura 3.12: Esquema do processo de emissão de um fotoelectrão.

A energia cinética dos fotoelectrões emitidos depende da energia dos fotões –  $h\nu$  –, da energia de ligação –  $E_{lig}$  –, e da função trabalho do espectómetro utilizado –  $\Phi$ . A equação que relaciona estes parâmetros será representada em seguida:

$$E_c = h\nu - E_{lig} - \Phi \quad (19)$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência dos raios-X (Hz). O espectro fotoelectrónico relaciona directamente as energias de ligação dos diferentes níveis de energia com a energia cinética dos fotoelectrões e, logo, quanto maior for a energia cinética, menor será a energia de ligação. As energias de ligação para cada orbital interna são únicas para cada elemento químico e consequentemente os picos relativos às mesmas terão uma área e intensidade características, assim como a gama de energias de ligação. Nessa medida, os espectros XPS permitem identificar elementos e compostos presentes na superfície de um determinado material [27].

As componentes principais de um espectómetro de XPS são uma fonte de raios-X, um analisador de energia e um sistema de detecção, ambos contidos numa câmara de vácuo ultra-alto [71].

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS

Cabe agora terminar a investigação dando conta dos resultados obtidos. Concretamente, a modificação dos eléctrodos foi realizada através de dois métodos diferentes. Em primeiro lugar, tentou-se imobilizar directamente a molécula electroactiva na superfície do eléctrodo de trabalho através de voltametria cíclica, sendo que este método foi estudado exclusivamente para a cianocobalamina. Em segundo lugar, utilizou-se um polímero conductor como matriz de suporte para a incorporação das metaloporfirinas. No que ao segundo método concerne, utilizaram-se várias técnicas electroquímicas para realizar a electropolimerização do monómero. A caracterização para a RRO foi realizada, para ambos os métodos, através de voltametria cíclica. Por fim, os crescimentos potencioestáticos foram estudados através de elipsometria *in-situ*.

### 4.1. IMOBILIZAÇÃO DIRECTA

#### 4.1.1. MEIO NEUTRO

A imobilização directa da cianocobalamina [15,16,72,73] e dos seus derivados [2] na superfície de um eléctrodo de trabalho já foi alvo de estudo por diversos investigadores, quer por imobilização química através de *drop casting*, quer por técnicas electroquímicas. Este método apresenta várias vantagens comparativamente à utilização de uma matriz de suporte para a oclusão da molécula electroactiva. Por um lado, permite um aumento da área de material catalítico na superfície do eléctrodo, e como normalmente a RRO é um processo superficial, uma monocamada de centros catalíticos promoverá um aumento da eficiência do processo da RRO. Por outro lado, a síntese dos eléctrodos torna-se mais simples devido à presença de menos reagentes, que, por seu turno, possibilita uma maior possibilidade de valores para os parâmetros electroquímicos do crescimento dos filmes. Contudo, para que o filme crescido possa ser reutilizado várias vezes é necessário que o mesmo possua ligações suficientemente fortes com a superfície do substrato, de forma a que não possa ser removido facilmente com a sucessiva utilização do eléctrodo.

Para realizar a imobilização directa foi necessário determinar *a priori* a janela de trabalho máxima a adoptar de modo a não atingir potenciais extremamente positivos nem negativos que levassem à evolução do oxigénio e do hidrogénio, respectivamente. Este intervalo de potenciais depende do substrato, da molécula em estudo e do electrólito. Para tal, foram realizados vários ensaios de voltametria cíclica com o substrato polido em meio neutro (pH $\approx$ 7), na solução com a molécula a imobilizar presente e na solução isenta de vitamina B12. O voltamograma da resposta electroquímica da cianocobalamina em carbono vítreo numa solução aquosa de perclorato de lítio 0,1 M contendo 2 mM de molécula em estudo (vermelho), em comparação com o comportamento electroquímico do substrato numa solução aquosa com apenas o electrólito de suporte (preto) encontra-se representado na figura 4.1, para a janela de trabalho máxima.

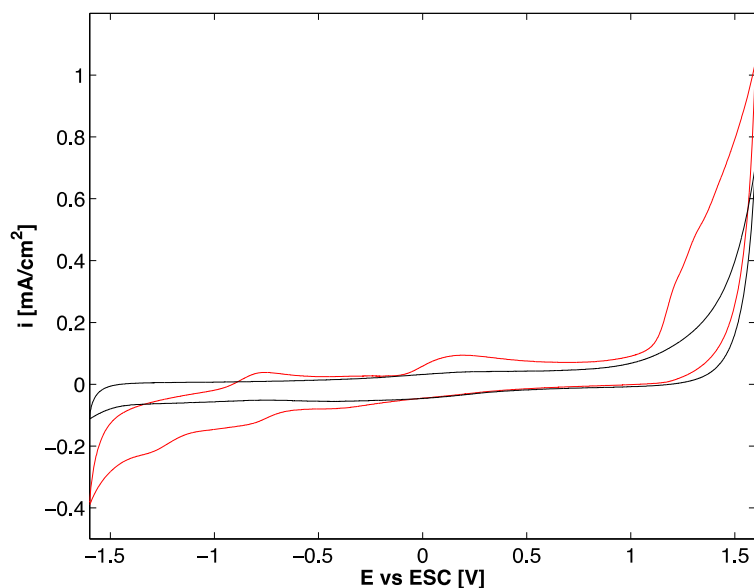
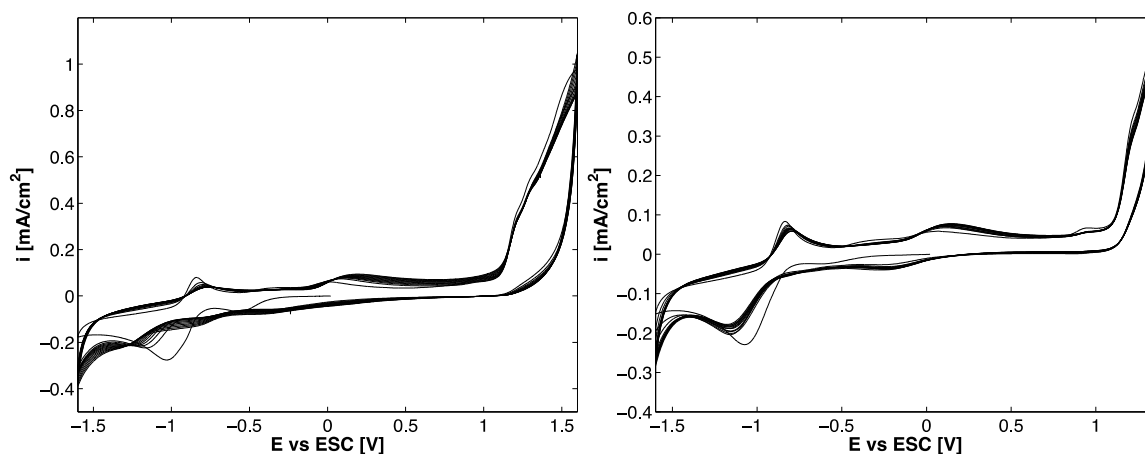


Figura 4.1: Voltamogramas do 12º ciclo na presença (vermelho) e na ausência (preto) da vitamina B12, com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.

No que toca ao estudo da imobilização directa da vitamina B12 (2mM), foram realizados diversos ensaios de voltametria cíclica com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s durante 12 ciclos na janela de potenciais máxima e para diferentes limites do potencial anódico (1600, 1350, 1250, 1100, 600 e -200 mV vs ESC). Os ensaios potenciodinâmicos foram sempre iniciados no potencial de circuito aberto e no sentido catódico. A figura 4.2 apresenta os voltamogramas cíclicos da imobilização directa para as diferentes janelas de potenciais.



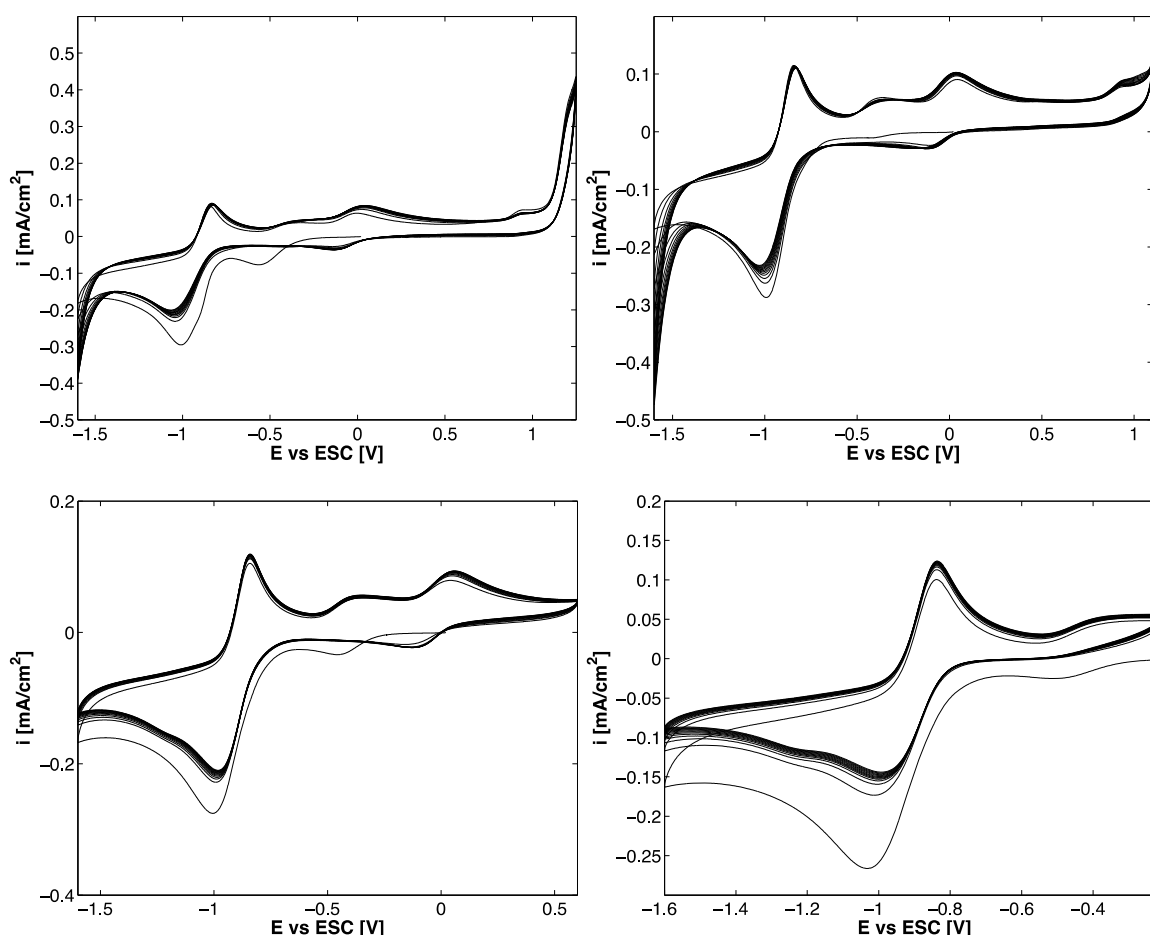


Figura 4.2: Voltamogramas cíclicos da imobilização directa da vitamina B12 em carbono vítreo para diferentes limites anódicos (1.6, 1.35, 1.25, 1.1, 0.6 e -0.2 V) durante 12 ciclos.

Ambos os voltamogramas cíclicos da imobilização directa da B12 apresentam um aumento dos picos anódicos centrados a 0.1 e 0.9 V e dos picos catódicos centrados a -0.1 e -1.6 V, com o aumento do número de ciclos. Contrariamente, verifica-se a diminuição do pico anódico centrado a -0.8 V e do pico catódico centrado a -1 V.

Quanto à caracterização dos eléctrodos modificados, esta foi realizada através de voltametria cíclica durante 3 ciclos para a mesma janela de potenciais utilizada para a imobilização, com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s e num meio aquoso de perclorato de lítio (0.1 M). Sabendo que o próprio substrato (carbono vítreo) também possui uma actividade intrínseca para a RRO, as caracterizações dos eléctrodos modificados na presença da B12 foram comparadas com a resposta redox do carbono vítreo para a RRO. Para tal fito, foram realizados ensaios com o eléctrodo polido e modificado e num ambiente desarejado e arejado, que foram posteriormente comparados. Na figura 4.3 estão representados os primeiros segmentos, no sentido catódico, das respostas electroquímicas do substrato e do eléctrodo modificado potenciodynamicamente na presença da B12 para os diferentes limites de potencial anódico entre 1,6 e -0,2 V (vs ESC).

O eléctrodo modificado que apresentou melhor actividade catalítica para a RRO foi o eléctrodo no qual a imobilização foi realizada com o limite anódico de 1.6 V, o qual proporcionou, comparativamente à resposta electroquímica do substrato, um aumento da densidade de corrente de  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  e um deslocamento do potencial do pico da RRO de cerca 0.1 V para potenciais mais positivos. No entanto, ambos os eléctrodos modificados para os diferentes limites anódicos perderam electroactividade com os sucessivos ciclos de caracterização voltamétrica revelando uma



provável remoção dos centros catalíticos que, possivelmente, estariam simplesmente alojados nos poros do substrato.

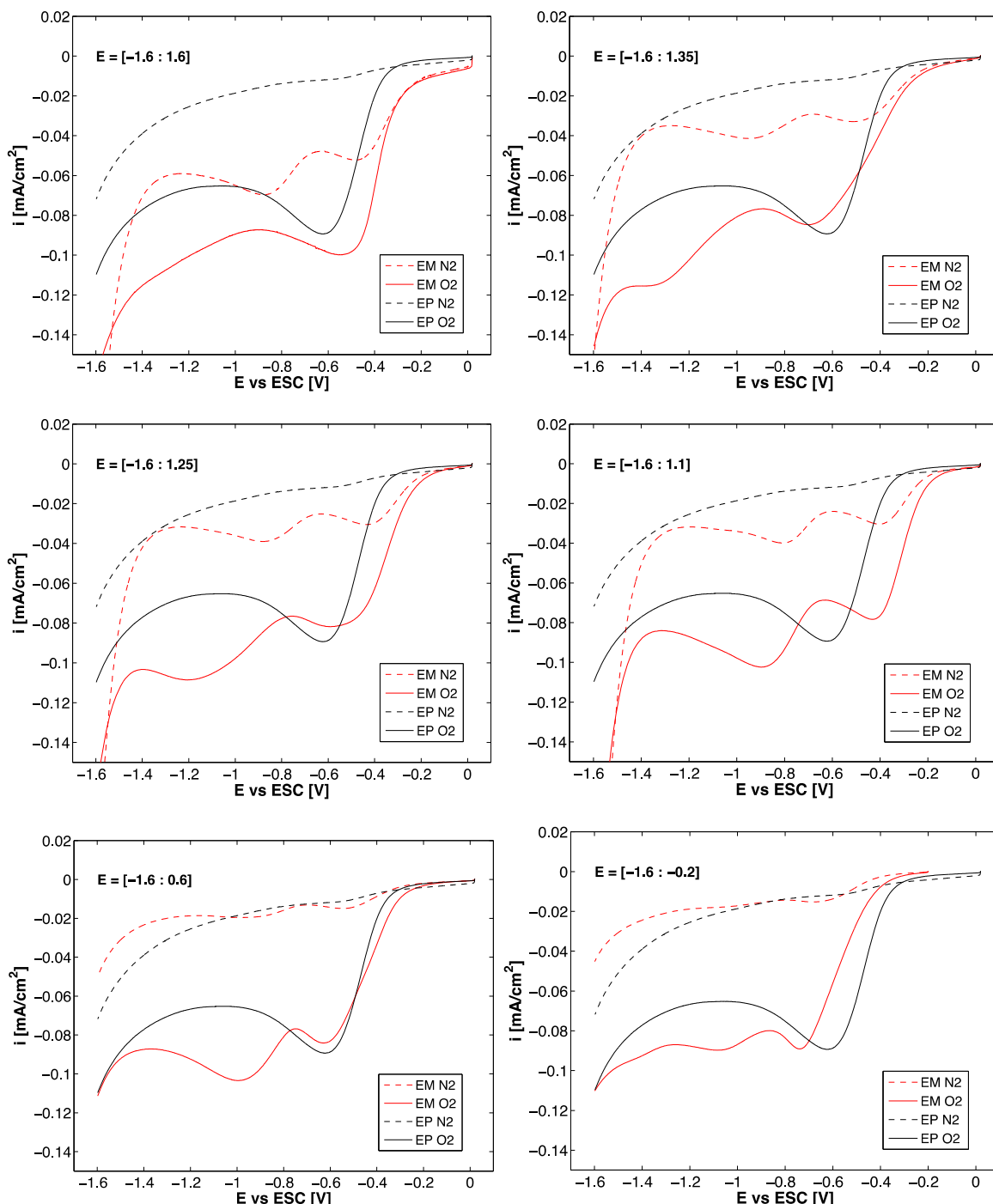


Figura 4.3: Voltamogramas cíclicos da caracterização dos eléctrodos modificados a diferentes limites anódicos: 1.6, 1.35, 1.25, 1.1, 0.6 e -0.2 V.

A partir da literatura existente [15] foi possível identificar os picos redox da vitamina B12, tal como aparece ilustrado na figura 4.4. Os picos anódicos a -0.8 e 0.2 V (vs ESC) correspondem às oxidações do Co(I) a Co(II) e do Co(II) a Co(III), respectivamente. Para potenciais anódicos acima

do 1.1 V (vs ESC) existe oxidação do anel. Os picos catódicos a -0.35 e a -1.15 V (vs ESC) correspondem às reduções do Co(III) a Co(II) e do Co(II) a Co(I), respectivamente.

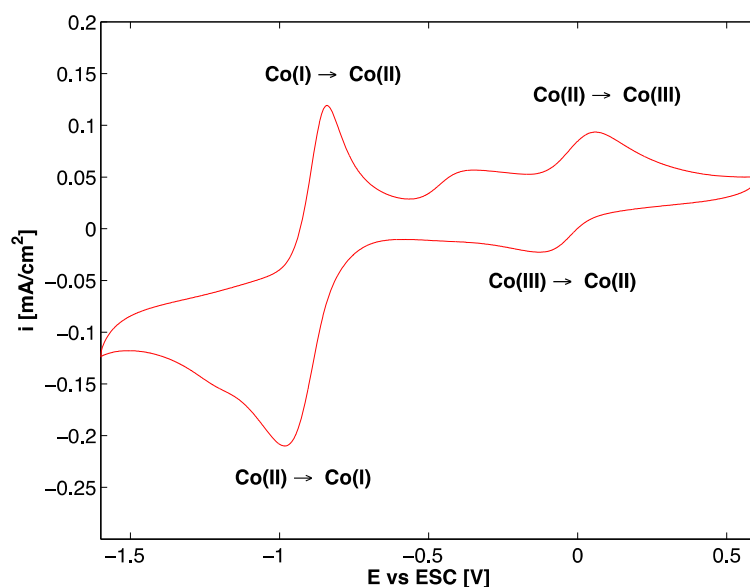
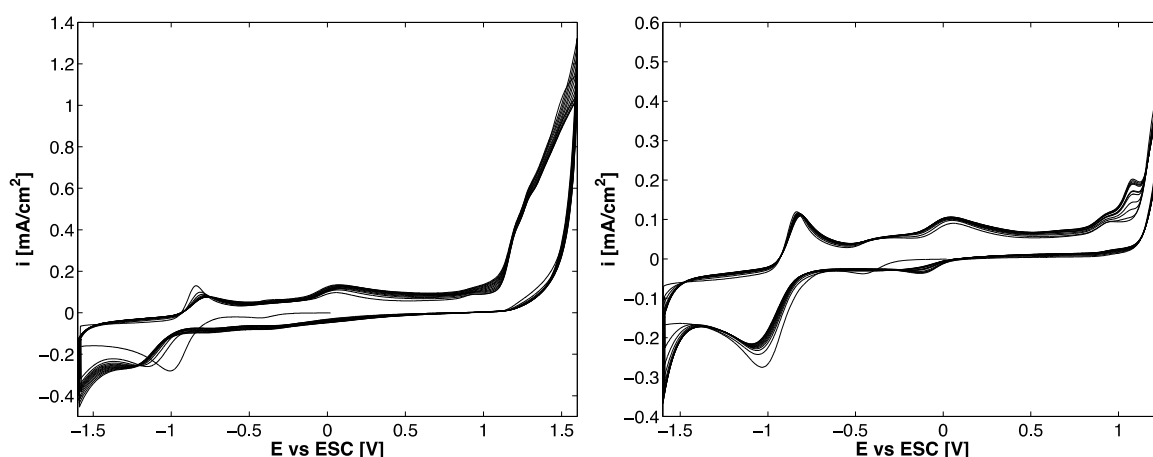


Figura 4.4: Identificação dos picos de oxidação/redução da vitamina B12 no voltamograma do último ciclo (12º) da imobilização da B12.

Sabendo que a libertação do grupo cianeto –  $\text{CN}^-$  –, através da aplicação de um potencial catódico, pode facilitar a adsorção da B12 na superfície do eléctrodo [2], foram repetidos os ensaios anteriores nas mesmas condições de trabalho, agora com paragem no limite catódico (-1,6 V) durante 30 segundos, em cada ciclo. A figura 4.5 apresenta os voltamogramas cíclicos da imobilização directa da vitamina B12 (2 mM) na superfície do eléctrodo de trabalho para os diferentes limites anódicos (1.6, 1.25 e 0.8 V) com paragem no limite catódico durante 30 segundos.



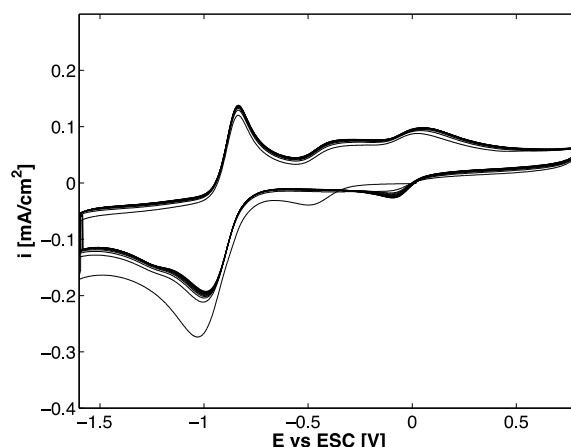


Figura 4.5: Voltamogramas cíclicos da imobilização directa da vitamina B12 B12 em carbono vítreo para diferentes limites anódicos (1.6, 1.25 e 0.8 V), durante 12 ciclos, com paragem no limite catódico durante 30 segundos.

A caracterização electroquímica foi realizada da mesma forma que para os ensaios anteriores sem paragem no limite catódico. Na figura 4.6 está representado o primeiro segmento, no sentido catódico, da resposta electroquímica do eléctrodo modificado potenciodynamicamente para os diferentes limites de potencial anódico de 1,6, 1,25 e 0,8 V (vs ESC) em ambiente inerte (EM N2) e arejado (EM O2) comparativamente com a resposta redox do eléctrodo polido nos mesmos ambientes (EP N2 e EP O2).

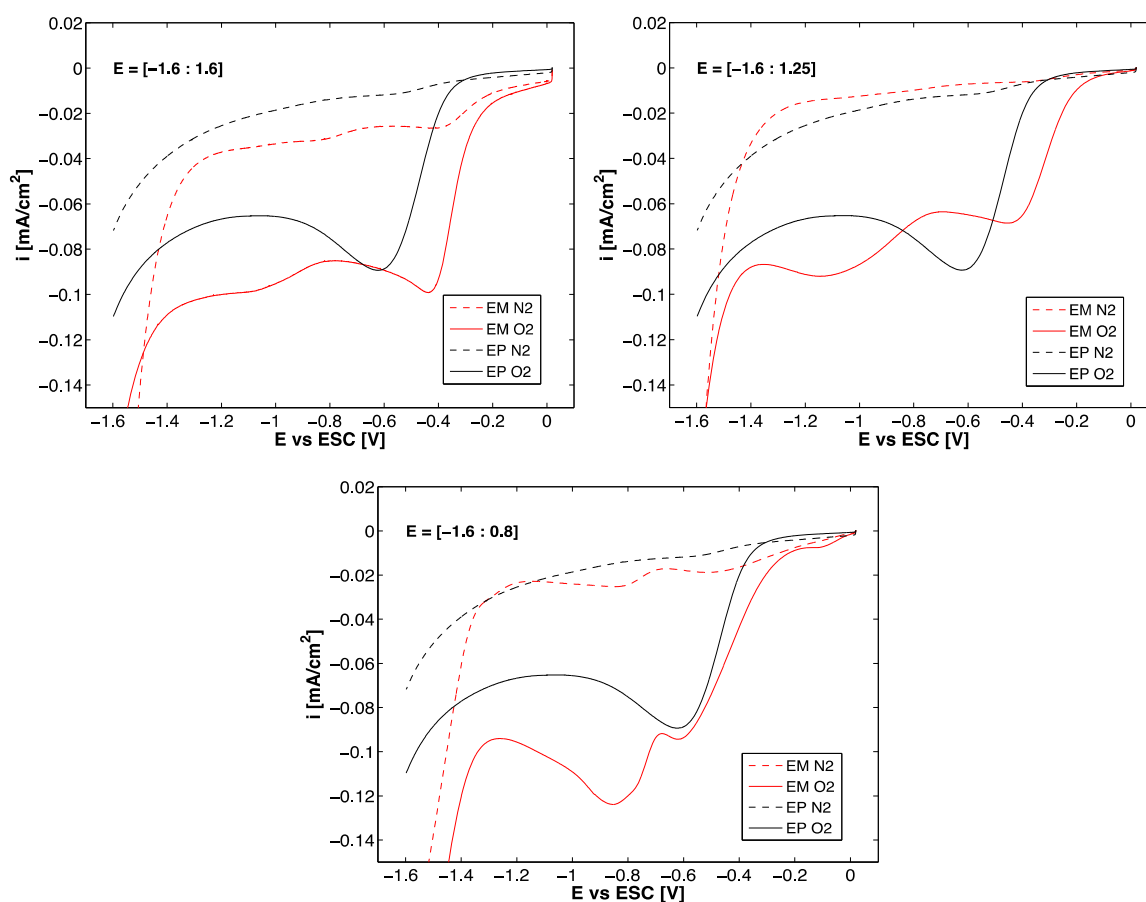


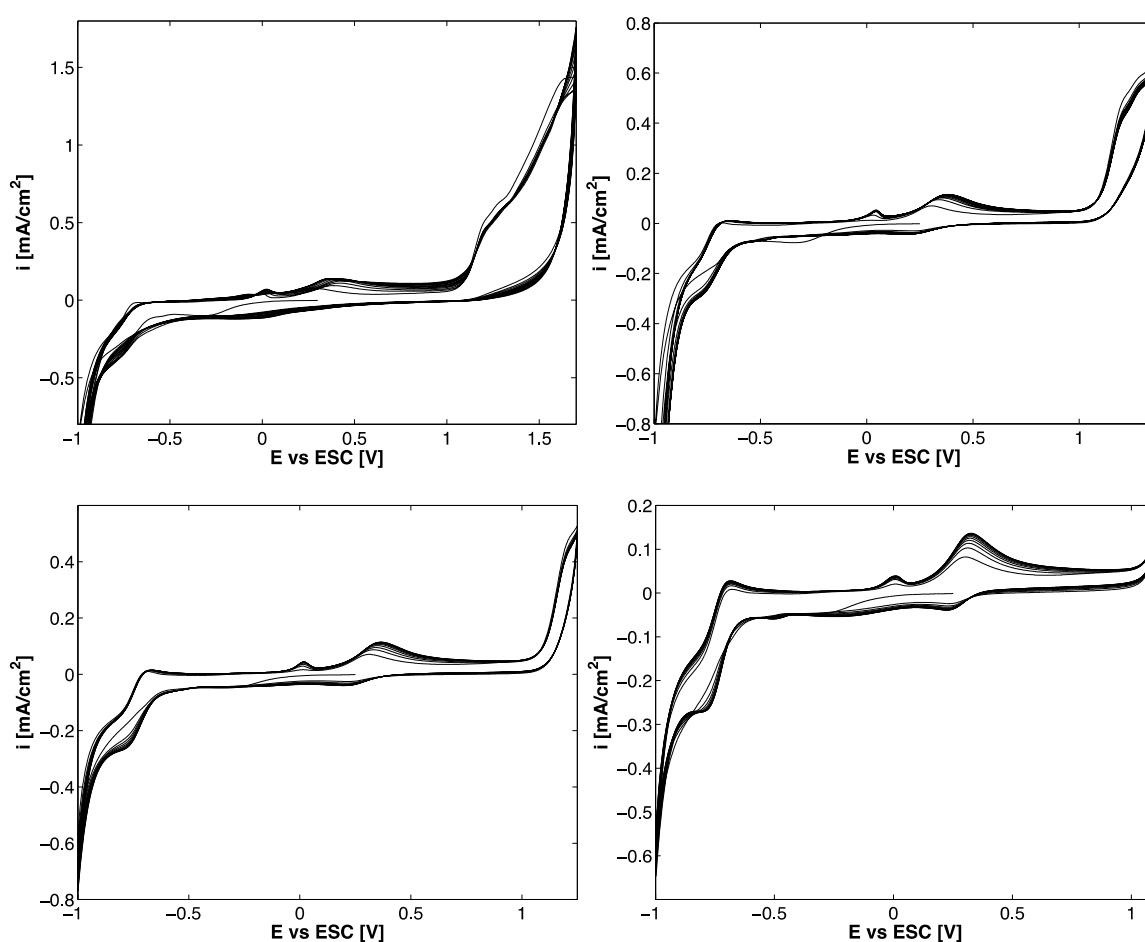
Figura 4.6: Voltamogramas cíclicos do 1º segmento, no sentido catódico, da caracterização dos eléctrodos modificados a diferentes limites anódicos: 1.6, 1.25 e 0.8 V com paragem no limite catódico durante 30 segundos

O eléctrodo modificado potenciodynamicamente com limite anódico de 1.6 V apresentou um pequeno aumento da electroactividade de cerca de  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  e um deslocamento do pico de redução do oxigénio para valores de potencial mais positivos de 0.2 V. Todavia, tal como aconteceu para os ensaios sem paragem no limite catódico, verificou-se perda de electroactividade com o número de ciclos de caracterização.

#### 4.1.2. MEIO ÁCIDO

Conforme é sabido, um meio ácido promove o deslocamento do pico da RRO para potenciais mais positivos, pelo que se decidiu estudar a imobilização directa da cianocobalamina num meio aquoso com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.05 M) e  $\text{LiClO}_4$  (0.1 M) com e sem paragem no limite catódico, de forma a perceber se este ambiente influencia a adsorção da B12 na superfície do substrato.

A figura 4.7 apresenta os voltamogramas cíclicos da imobilização directa da vitamina B12 (2 mM) na superfície do eléctrodo de trabalho para os diferentes limites anódicos (1.7, 1.35, 1.25, 1.1, 0.6 e 0.2 V) em meio ácido.



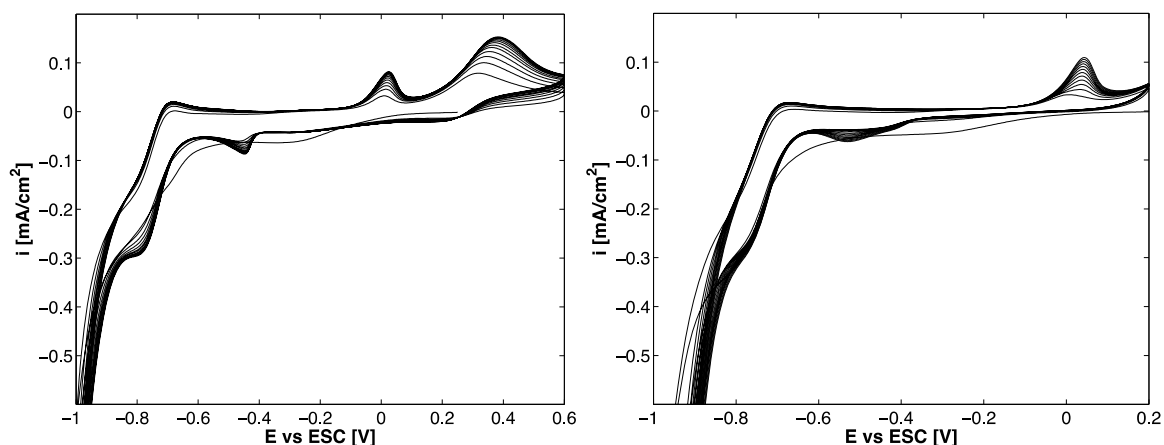


Figura 4.7: Voltamogramas cíclicos da imobilização directa da vitamina B12 em carbono vítreo para diferentes limites anódicos (1.7, 1.35, 1.25, 1.1, 0.6 e 0.2 V), durante 12 ciclos, em meio ácido

Os picos correspondentes à oxidação do Co(II) a Co(III) e à redução do Co(III) a Co(II) situados a 0.4 e 0.25 V, respectivamente, aumentam com os sucessivos varrimentos, enquanto que os picos da oxidação do Co(I) a Co(II) e da redução do Co(II) a Co(I) situados a 0.05 e -0.5, respectivamente, diminuem.

Os resultados para a actividade catalítica da RRO revelaram valores quase desprezáveis, tendo sido decidido, como tal, não apresentar os mesmos. Pese embora não ter sido possível adsorver a cianocobalamina na superfície do eléctrodo de trabalho, este estudo permitiu compreender melhor o comportamento electroquímico desta molécula sob as diferentes condições utilizadas.

## 4.2. MATRIZ DE SUPORTE POLIMÉRICA

Os polímeros condutores devido ao facto de poderem ser sintetizados de forma a que possuam uma estrutura porosa e grande área de superfície, para além das vantagens enumeradas no Capítulo 2, têm um grande potencial para serem utilizados como matrizes de suporte para a imobilização de centros catalíticos [74].

Com o intuito de estudar a influência dos parâmetros electroquímicos de crescimento na actividade catalítica dos eléctrodos modificados para a RRO, foram utilizadas diversas técnicas electroquímicas (voltametria cíclica e cronoamperometria de único e duplo impulso) para realizar a síntese dos filmes de polipirrole. E, dentro de cada técnica, foram variados os respectivos parâmetros mais importantes. Por fim, de forma a determinar os parâmetros ópticos e a espessura dos filmes foram realizados vários ensaios de elipsometria *in-situ* para os crescimentos potencioestáticos.

### 4.2.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PPy/MPP

Os crescimentos poliméricos foram realizados através de técnicas electroquímicas potenciodinâmicas e potencioestáticas no âmbito das quais se variaram os parâmetros de crescimento de forma a estudar e otimizar os filmes para a RRO. Antes de realizar a incorporação das moléculas electroactivas em estudo na matriz polimérica, foi necessário compreender o crescimento electroquímico do próprio PPy de modo a determinar as condições de crescimento dos

filmes e a sua actividade catalítica para a RRO com o objectivo de comparar com os resultados dos eléctrodos modificados na presença das metaloporfirinas.

### 4.2.1.1 CRESCIMENTO POTENCIODINÂMICO

#### 4.2.1.1.1. POLIPIRROLE

Com o intuito de estudar os crescimentos electroquímicos através de voltametria cíclica começou por estudar-se a variação da velocidade de varrimento na actividade catalítica dos eléctrodos modificados. Os crescimentos potenciodinâmicos dos filmes de polipirrole sobre um substrato de carbono vítreo numa solução aquosa de perclorato de lítio (0,1 M) e de pirrole (0,1 M), para diferentes velocidades de varrimento (50, 20, 10 e 5 mV/s) estão devidamente representados na figura 4.8.

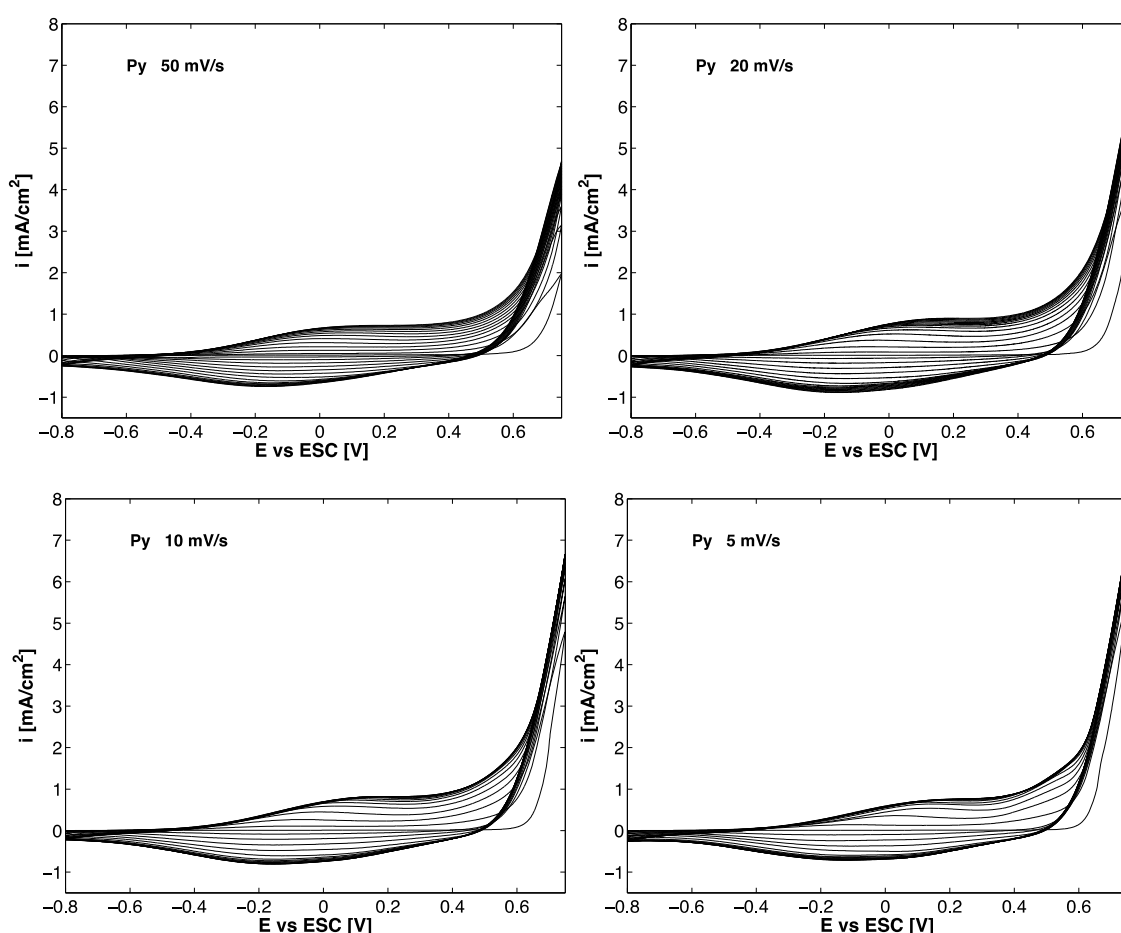


Figura 4.8: Voltamogramas do crescimento polimérico do Py (0.1 M) durante 15 ciclos numa solução aquosa de perclorato de lítio (0.1 M) com uma velocidade de varrimento de 50, 20, 10 e 5 mV/s.

As correntes correspondentes à redução (desdopagem) e à oxidação (dopagem) do polímero aumentam à medida que o número de ciclos aumenta, tal como a distância entre os picos redox. Por um lado, o aumento dos picos de corrente redox do polímero indica um aumento de núcleos activos adsorvidos na superfície do eléctrodo de trabalho, que por sua vez é correlacionável com o crescimento do polímero. Por outro lado, o aumento da distância e da irreversibilidade entre os picos redox do polipirrole indica um aumento da resistividade do mesmo, o que se mostra coerente com o aumento da espessura do filme que, por sua vez, dificulta a mobilidade iónica no seio da matriz polimérica. A corrente correspondente à oxidação do monómero aumenta com os sucessivos ciclos, devido à maior facilidade de nucleação sobre o próprio polímero do que sobre a superfície do substrato, e com a diminuição da velocidade de varrimento, pois, aumenta o tempo do intervalo de potenciais no qual o monómero é oxidado.

A figura 4.9 representa o primeiro ciclo do crescimento potenciodinâmico de Py com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s. O crescimento é iniciado no sentido anódico e a corrente começa a aumentar exponencialmente a partir do potencial de 0.60 V até ao limite anódico de 0.75 V, e, posteriormente, no varrimento catódico existe uma intercepção a cerca de 0.45 V, que é característica da formação de uma nova fase.

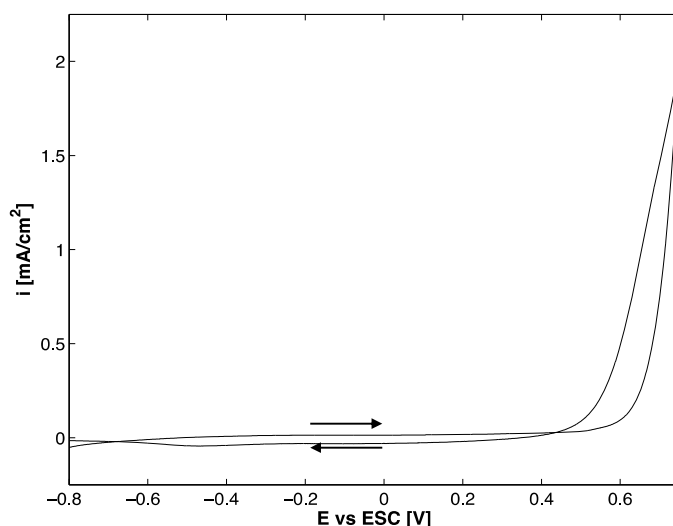


Figura 4.9: Voltamograma do 1º ciclo da electropolimerização do pirrole (0.1 M) num meio aquoso de perclorato de lítio (0.1 M) com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.

A caracterização dos filmes de PPy foi realizada através de voltametria cíclica numa solução aquosa de perclorato de lítio (0.1 M), com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s durante 3 ciclos. Como o objectivo principal da caracterização passa por avaliar a actividade catalítica para a RRO, todos os ensaios de caracterização foram iniciados no sentido catódico. Para cada eléctrodo modificado a primeira caracterização foi realizada num ambiente inerte e, posteriormente num ambiente com oxigénio presente. Em seguida, subtraiu-se o primeiro segmento do voltamograma da caracterização em ambiente desarejado ao primeiro segmento do voltamograma da caracterização em ambiente oxigenado, de forma a ter exclusivamente o contributo da corrente gerada pelo processo da redução do oxigénio. Este procedimento será utilizado para todas as caracterizações electroquímicas da actividade catalítica dos eléctrodos modificados para a RRO, e os voltamogramas finais correspondentes serão denominados como voltamogramas da actividade catalítica para a RRO. A figura 4.10 apresenta os voltamogramas de caracterização da RRO para os filmes crescidos a diferentes velocidades de varrimento.

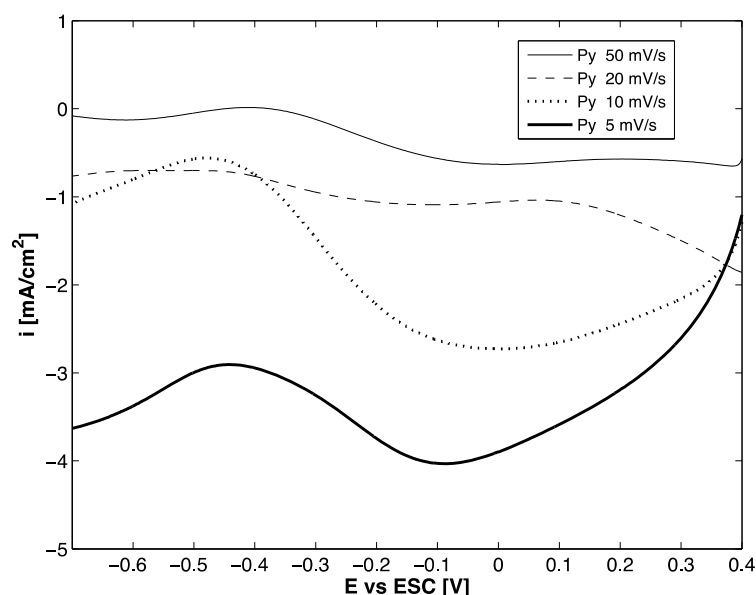
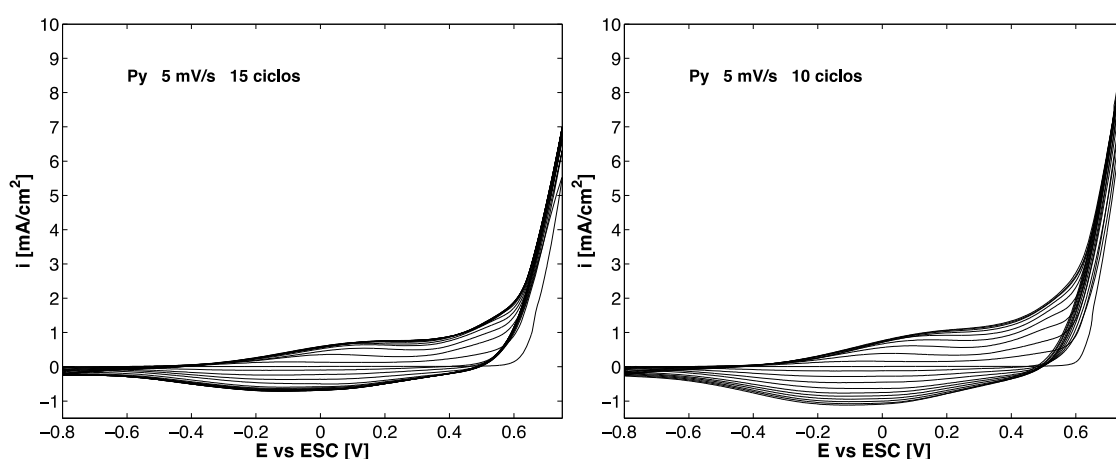


Figura 4.10: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciodinamicamente para diferentes velocidades de varrimento: 50, 20, 10 e 5 mV/s.

Os filmes de PPy crescidos potenciodinamicamente apresentam uma actividade catalítica para a RRO significativa sendo que a mesma aumenta com a diminuição da velocidade de varrimento do crescimento do filme. Daquilo que foi observado, o aumento da actividade catalítica poderá ser consequência do aumento do tamanho das protuberâncias dos filmes poliméricos com a diminuição da velocidade de varrimento, o que leva a um aumento da área de superfície dos filmes.

Para estudar a influência do número de ciclos de crescimento polimérico com a actividade catalítica do eléctrodo modificado, utilizando a velocidade de varrimento com a qual o polímero apresentou a maior actividade catalítica (5 mV/s), realizaram-se mais dois crescimentos potenciodinâmicos mantendo os mesmos parâmetros de crescimento, mas agora diminuindo o número de ciclos para 10 e 5, os quais estão representados na figura 4.11.





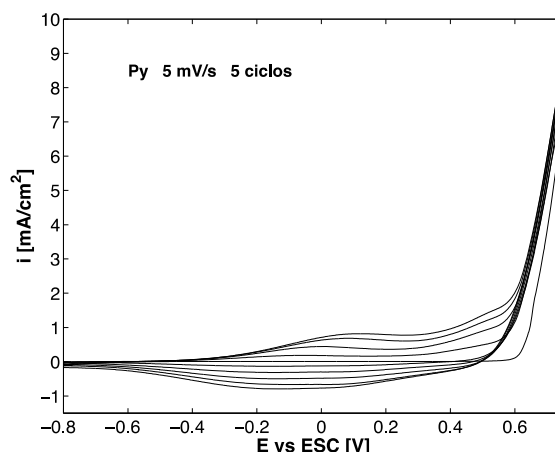


Figura 4.11: Voltamogramas do crescimento polimérico do Py (0.1 M) durante 15, 10 e 5 ciclos numa solução aquosa de perclorato de lítio (0.1 M) com uma velocidade de varrimento de 5 mV/s.

Os voltamogramas cíclicos dos crescimentos poliméricos de 5 e 10 ciclos apresentam uma resposta electroquímica superior à do crescimento com 15 ciclos, o que se afigura incoerente, devido ao facto de estes ensaios terem sido realizados com temperaturas ambiente mais elevadas, o que aumenta a cinética do processo de crescimento polimérico. Contudo, ambos os filmes apresentam saturação da resposta redox do polímero entre o oitavo e o décimo ciclo de varrimento.

As caracterizações para a actividade catalítica dos filmes de polipirrole crescidos potenciodinamicamente à mesma velocidade de varrimento (5 mV/s) mas com diferentes números de varrimentos (15, 10 e 5 ciclos) encontram-se representadas na figura 4.12.

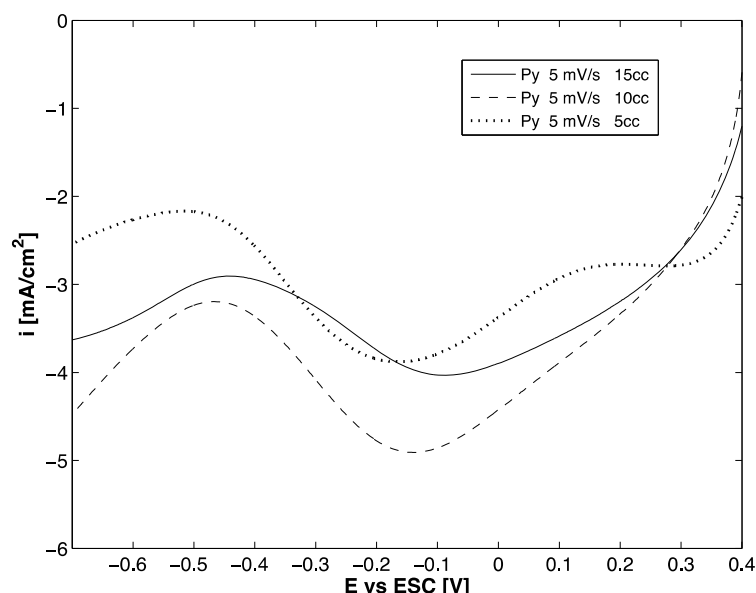


Figura 4.12: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciodinamicamente para a velocidade de varrimento de 5 mV/s durante 15, 10 e 5 ciclos de crescimento.

A partir da resposta redox para a actividade catalítica por parte dos eléctrodos modificados potenciodinamicamente à mesma velocidade de varrimento para diferente número de ciclos de crescimento é possível concluir que o aumento da espessura dos filmes com o aumento do número

de varrimentos não aumenta a actividade catalítica para a RRO, revelando que o processo catalítico ocorre à superfície do filme.

#### 4.2.1.1.2. VITAMINA B12

Os crescimentos potenciodinâmicos de Py (0.1 M) na presença da vitamina B12 (2 mM) para diferentes velocidades de varrimento (50, 20 e 10 mV/s), durante 15 ciclos, encontram-se representados na figura 4.13.

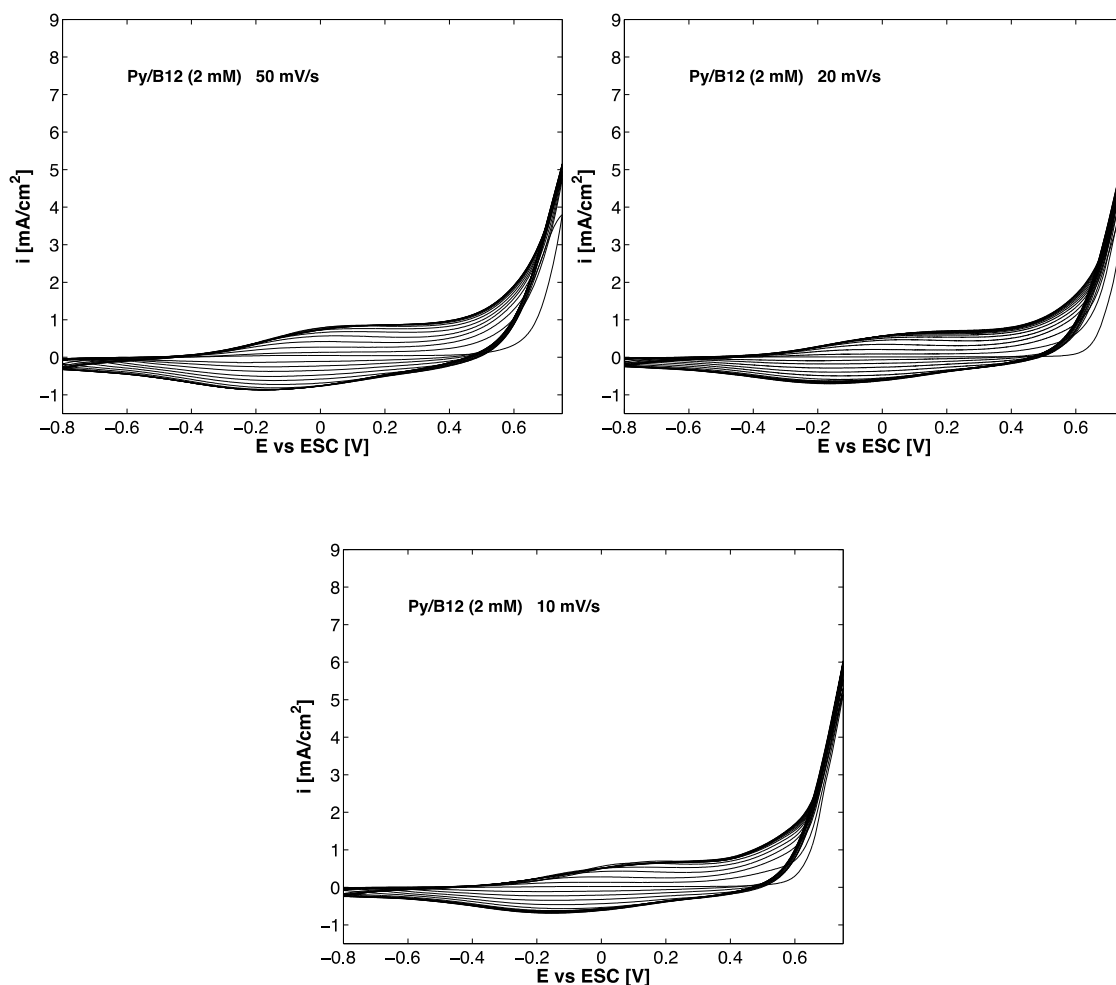


Figura 4.13: Voltamogramas cíclicos do crescimento de PPy (0.1 M) na presença de B12 (2 mM) para as velocidades de varrimento de 50, 20 e 10 mV/s durante 15 ciclos.

A diminuição da velocidade de varrimento provoca uma diminuição da corrente de oxidação e de redução do polímero, assim como a corrente de oxidação do monómero, indiciando uma possível reactividade entre a vitamina B12 e o radical catião do pirrole. Isto parece explicar a diminuição das correntes redox, uma vez que a B12, ao reagir com os radicais catião, limitaria o processo de formação de oligómeros, que consequentemente provocaria a diminuição da formação de núcleos sobre o substrato. Além disso, a diminuição da velocidade de varrimento proporciona um aumento do pico da oxidação dos monómeros devido ao facto de existir uma diminuição do passo de varrimento que, por sua vez, leva a que um maior número de monómeros sejam oxidados.

A figura 4.14 apresenta os voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos filmes de PPy (0.1 M) crescidos potenciodinamicamente a diferentes velocidades de varrimento (50, 20 e 10 mV/s), durante 15 ciclos, na presença e na ausência da vitamina B12 (2 mM). A caracterização é realizada com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.

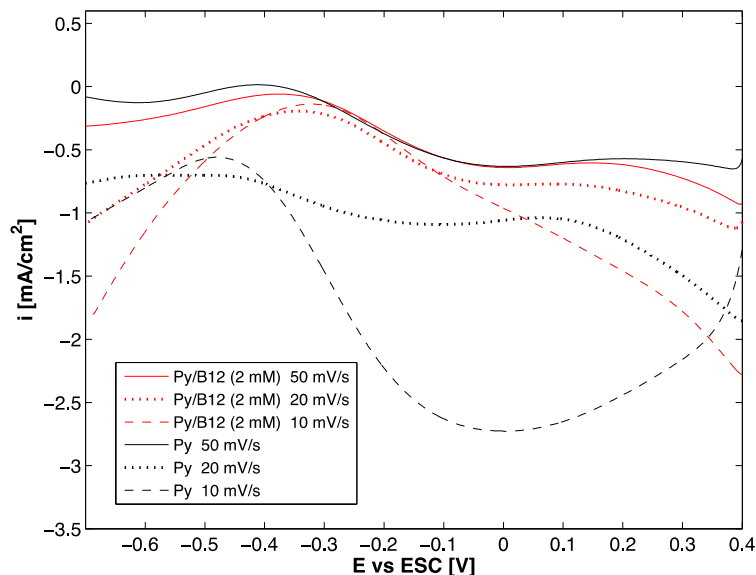
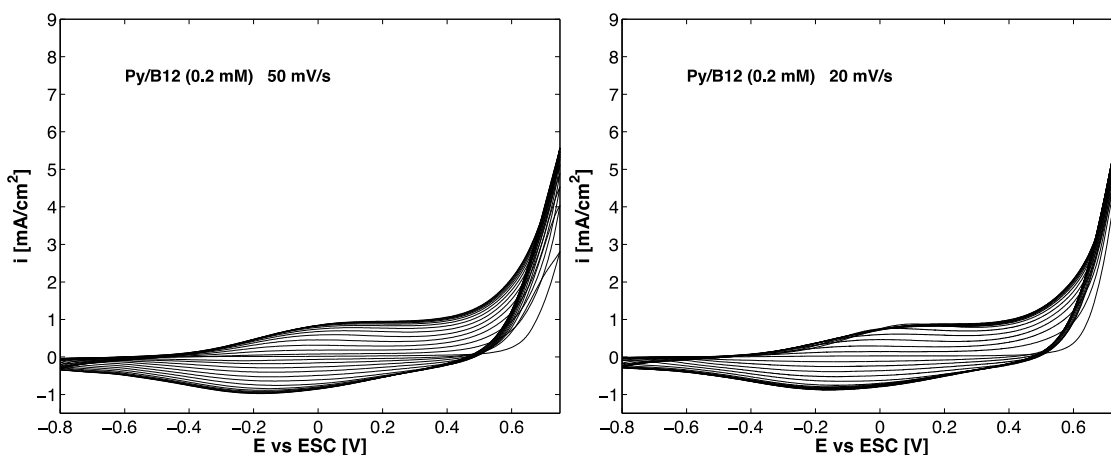


Figura 4.14: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciodinamicamente na presença e na ausência da vitamina B12 (2 mM) para diferentes velocidades de varrimento: 50, 20 e 10 mV/s..

Tal como é possível observar pelos voltamogramas cíclicos do crescimento dos filmes de PPy na presença da cianocobalamina, nos quais à medida que a velocidade de varrimento diminui a corrente de oxidação do polímero é menor, e pelos voltamogramas de caracterização da actividade catalítica dos eléctrodos modificados na presença da B12, os quais exibem menor actividade catalítica para a RRO que os filmes crescidos na ausência da vitamina, é pertinente concluir que o radical catião poderá reagir facilmente com a vitamina B12 e, consequentemente inibir o crescimento polimérico. Como tal, diminuiu-se a concentração da B12 para 0.2 mM de modo a diminuir a probabilidade de a mesma reagir com os radicais catião. Os crescimentos potenciodinâmicos do Py (0.1 M) na presença da vitamina B12 (0.2 mM) para diferentes velocidades de varrimento (50, 20, 10 e 5 mV/s), durante 15 ciclos, encontram-se representados na figura 4.15.



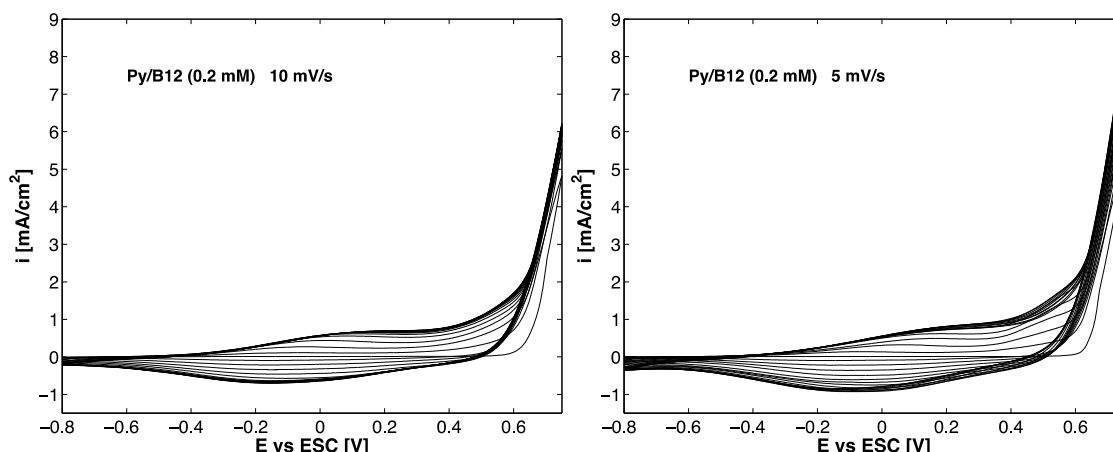


Figura 4.15: Voltamogramas cíclicos do crescimento de PPy (0.1 M) na presença de B12 (0.2 mM) para as velocidades de varrimento de 50, 20, 10 e 5 mV/s, durante 15 ciclos.

A diminuição da concentração da vitamina B12 não afectou significativamente os voltamogramas cíclicos de crescimento dos filmes poliméricos, nos quais a resposta redox do polímero diminui com a diminuição da velocidade de varrimento, tal como aconteceu para os eléctrodos modificados na presença da cianocobalamina com uma concentração superior.

Na figura 4.16 são apresentados os voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos filmes de PPy (0.1 M) crescidos potenciodinamicamente a diferentes velocidades de varrimento (50, 20, 10 e 5 mV/s), durante 15 ciclos, na presença e na ausência da vitamina B12 (0.2 mM). A caracterização electroquímica é realizada com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.

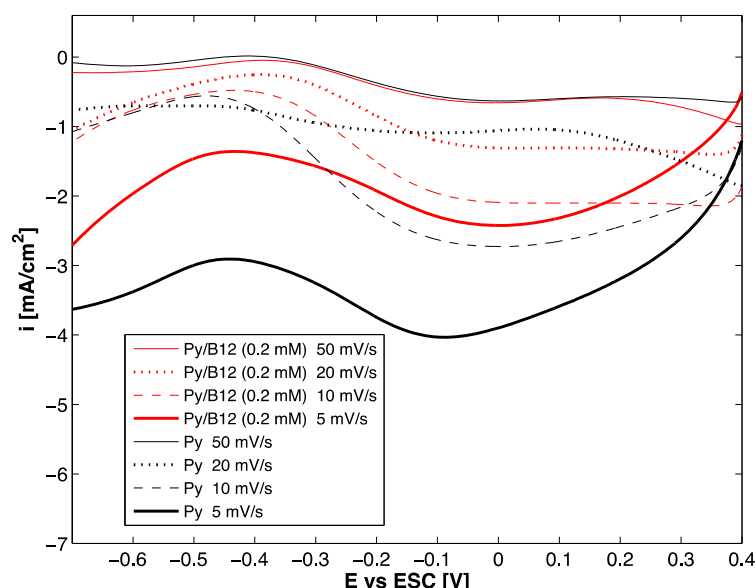


Figura 4.16: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciodinamicamente na presença e na ausência da vitamina B12 para diferentes velocidades de varrimento: 50, 20, 10 e 5 mV/s.

A diminuição da concentração da vitamin B12 para 0.2 mM melhorou a actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados comparativamente com a concentração de 2 mM, o que prova que existe de facto uma reactividade entre a B12 e o radical catião do pirrole. Porém, o crescimento do

polímero ainda continua a ser limitado pela presença da vitamina B12, o que diminui a resposta catalítica global para a RRO. Uma possível solução para diminuir a reactividade da B12 com o radical catião passaria pela utilização de um solvente alternativo à água que fosse menos reactivo, tal como o acetonitrilo, ou, então, pela utilização de um diferente polímero conductor como matriz de suporte.

#### 4.2.1.1.3. FERROPORFIRINA

A figura 4.17 apresenta o comportamento redox da ferroporfina (0.2 mM) em estudo, em ambiente inerte. O voltamograma foi realizado com uma velocidade de varrimento de 20 mV/s.

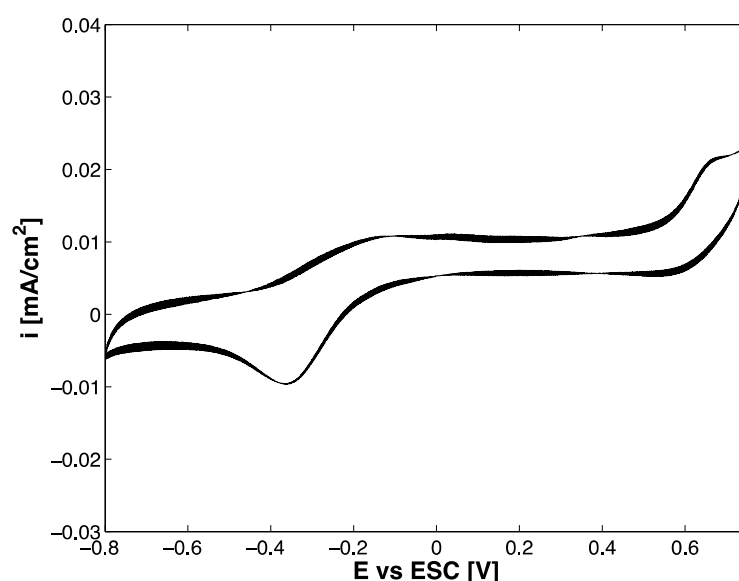
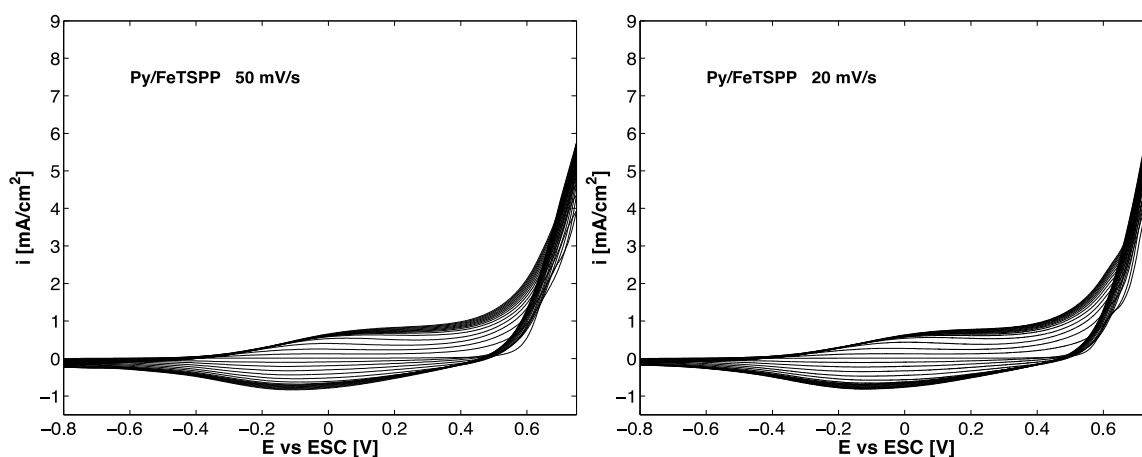


Figura 4.17: Voltamograma da resposta redox da porfirina (0.2 mM) em ambiente saturado em azoto.

Os crescimentos potenciodinâmicos do Py (0.1 M) na presença da FeTSPP (0.2 mM) para diferentes velocidades de varrimento (50, 20, 10 e 5 mV/s), durante 15 ciclos, encontram-se representados na figura 4.18.



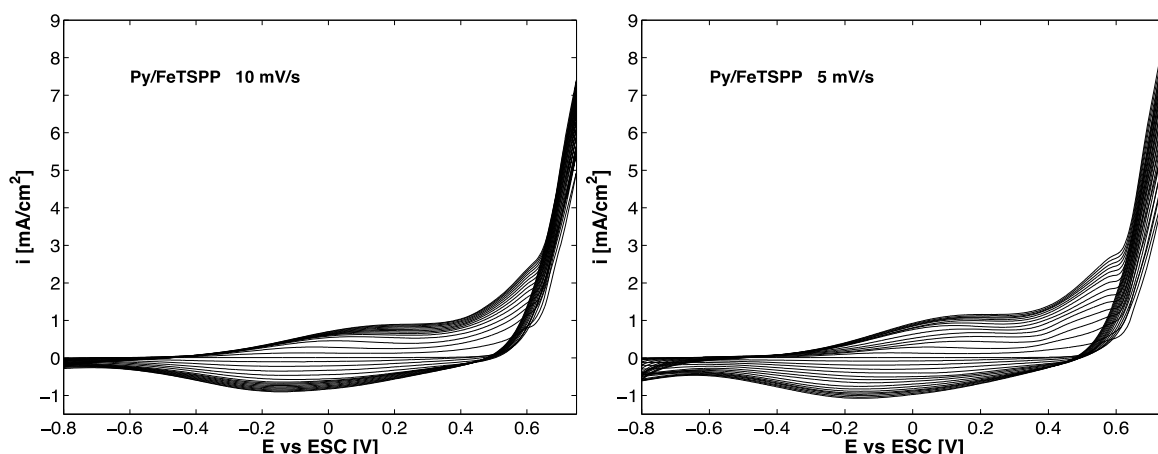


Figura 4.18: Voltamogramas cíclicos do crescimento de PPy (0.1 M) na presença de FeTSPP (0.2 mM) para as velocidades de varrimento de 50, 20, 10 e 5 mV/s, durante 15 ciclos.

A diminuição da velocidade de varrimento dos crescimentos potenciodinâmicos promoveu um aumento da espessura dos filmes, tal como se pode observar nos voltamogramas de crescimento os quais exibem um aumento da resposta electroquímica devido ao aumento de centros activos na superfície do eléctrodo de trabalho. O voltamograma de crescimento a 5 mV/s apresenta um pico anódico bem definido a 0.58 V.

A figura 4.19 apresenta os voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos filmes de PPy (0.1 M) crescidos potenciodinamicamente a diferentes velocidades de varrimento (50, 20, 10 e 5 mV/s) durante 15 ciclos na presença e na ausência da ferroporfirina (0.2 mM). A caracterização foi realizada com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.

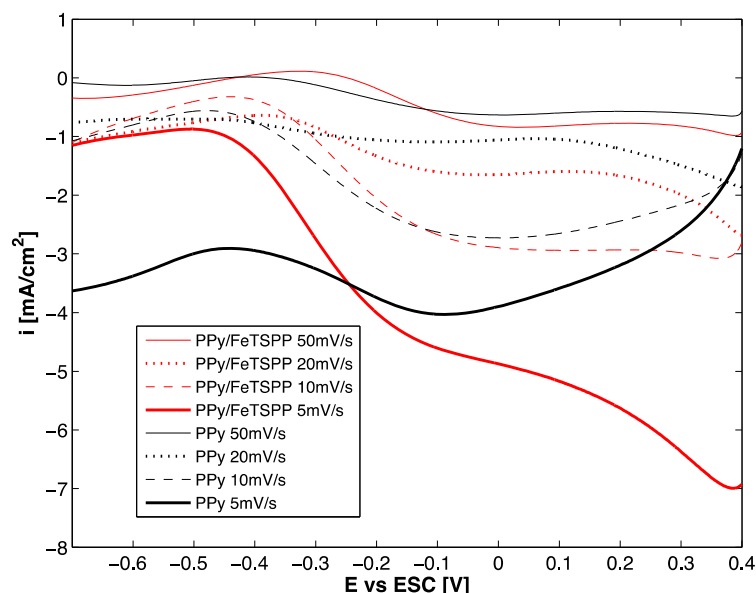


Figura 4.19: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciodinamicamente na presença e na ausência da FeTSPP para diferentes velocidades de varrimento: 50, 20, 10 e 5 mV/s.

Todos os eléctrodos modificados na presença da FeTSPP para as diferentes velocidades de varrimento apresentam uma melhoria da actividade catalítica para a RRO comparativamente aos filmes crescidos na ausência da porfirina. O eléctrodo modificado a 5 mV/s mostra uma actividade catalítica considerável, apresentando um deslocamento do pico da RRO para valores de potencial mais positivos e com correntes mais elevadas.

Com o objectivo de se perceber o efeito da espessura do filme crescido na actividade catalítica para a RRO foram realizados crescimentos potenciodinâmicos durante diferente número de ciclos tendo-se mantido a mesma velocidade de varrimento. O crescimento potenciodinâmico do Py (0.1 M) na presença da FeTSPP (0.2 mM) para a velocidade de varrimento de 5 mV/s, durante 15, 10 e 5 ciclos encontram-se representados na figura 4.20.

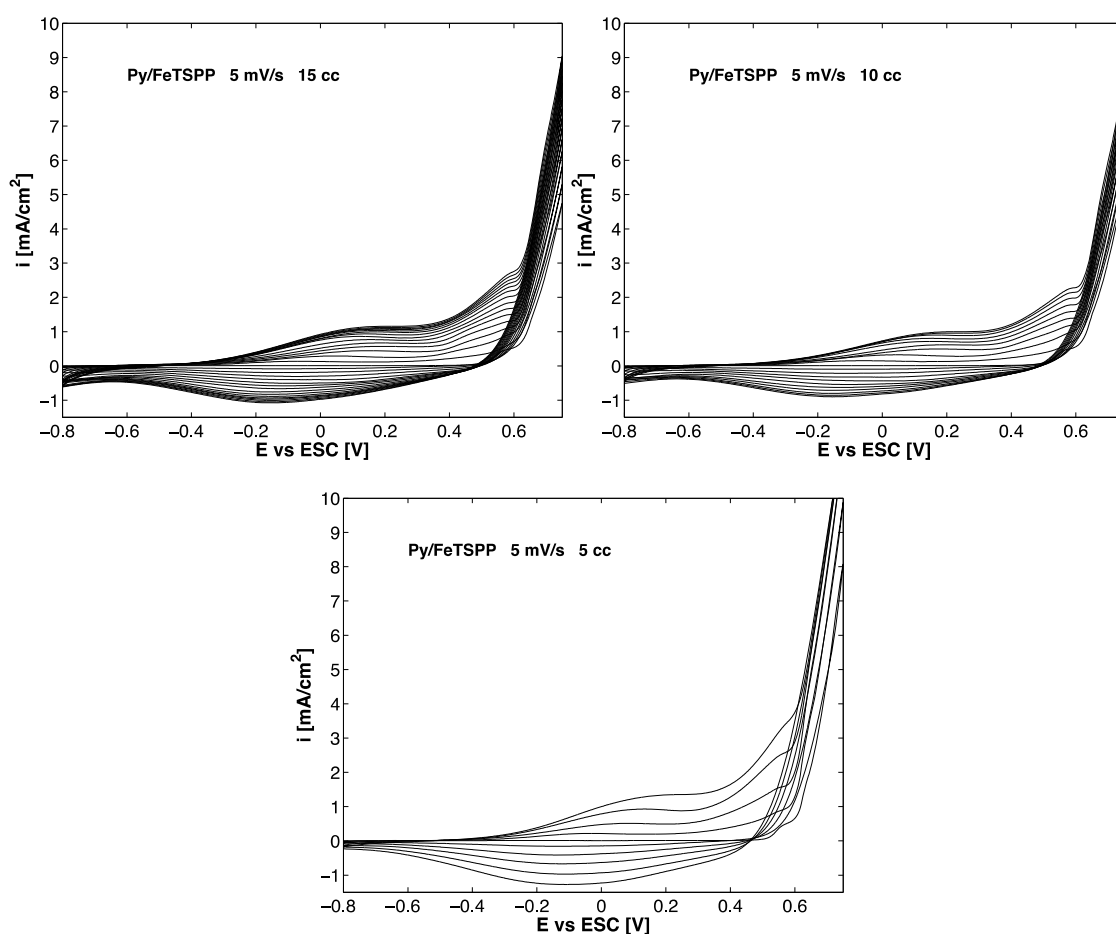


Figura 4.20: Voltamograma cíclico do crescimento de PPy (0.1 M) na presença de FeTSPP (0.2 mM) para a velocidade de varrimento de 5 mV/s, durante 15, 10 e 5 ciclos.

Os crescimentos potenciodinâmicos com 15 e 10 ciclos de varrimento foram realizados a uma temperatura ambiente mais baixa do que o crescimento com 5 ciclos e, consequentemente, este último ensaio apresenta uma resposta redox demasiado elevada. Por conseguinte, mostrou-se inconsistente com as respostas obtidas para um maior número de ciclos nas quais existe uma diminuição da resposta electroquímica com a diminuição do número de varrimentos, tal como seria de esperar.

A figura 4.21 apresenta os voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos filmes de PPy (0.1 M) crescidos potenciodinamicamente a velocidade de varrimento de 5 mV/s, durante 15 e 10 ciclos, na presença da ferroporfirina (0.2 mM). A caracterização é realizada com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.

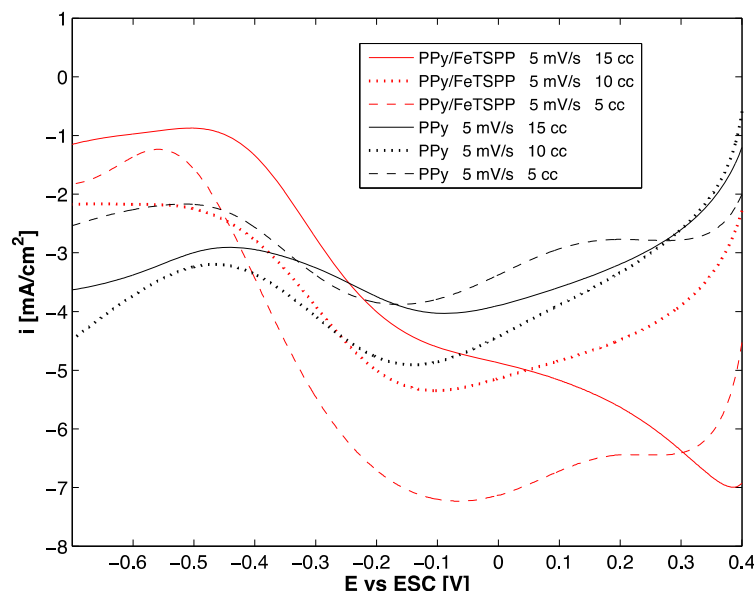


Figura 4.21: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciodinamicamente na presença da FeTSPP para a velocidade de varrimento de 5 mV/s durante 15, 10 e 5 ciclos.

A partir dos voltamogramas de actividade catalítica para a RRO é possível identificar falta de coerência dos resultados relativamente ao número de ciclos de crescimento, o que acaba por ser consequência do crescimento bastante irregular dos filmes a velocidades de varrimento muito baixas, promovendo a difícil reprodutibilidade dos resultados.

#### 4.2.1.1.4. COBALTOPORFIRINA

Antes de proceder ao estudo do crescimento potenciodinâmico de PPy na presença da cobaltoporfirina foi realizado um estudo à resposta electroquímica da molécula em estudo em ambiente inerte e arejado, de forma a avaliar a actividade catalítica para a RRO. Os voltamogramas cíclicos do comportamento electroquímico da CoTSPP (0.2 mM) num meio aquoso com  $\text{LiClO}_4$  (0.1 M) estão representados na figura 4.22.

Tal como é possível observar nos voltamogramas da resposta electroquímica da cobaltoporfirina, esta exhibe electroactividade tendo o pico catódico da RRO centrado a -0.25 V e com uma densidade de corrente de aproximadamente  $0.05 \text{ mA/cm}^2$ .



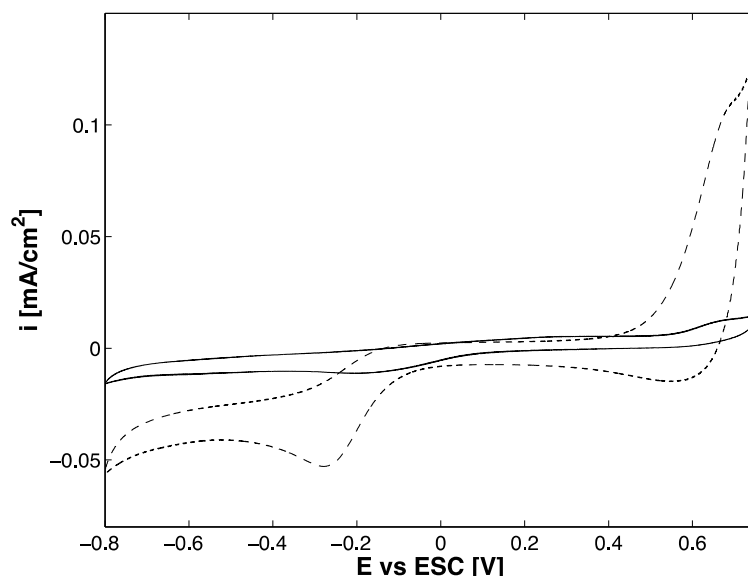


Figura 4.22: Voltamogramas cíclicos do comportamento redox da CoTSPP (0.2mM) em ambiente inerte e na presença de oxigénio (tracejado).

Os crescimentos potenciodinâmicos de Py (0.1 M) na presença da CoTSPP (0.2 mM) para diferentes velocidades de varrimento (10 e 5 mV/s), durante 15 ciclos, encontram-se representados na figura 4.23.

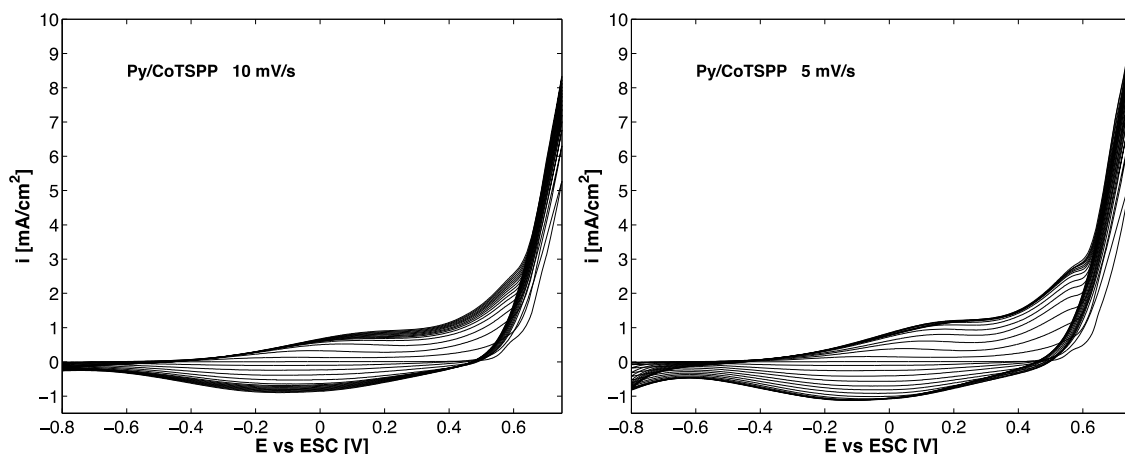


Figura 4.23: Voltamogramas cíclicos do crescimento de PPy (0.1M) na presença de CoTSPP (0.2mM) para as velocidades de varrimento de 10 e 5 mV/s, durante 15 ciclos

Tal como seria de esperar, o crescimento para uma velocidade de varrimento menor apresenta uma resposta redox superior em função do maior tempo de oxidação a que os monómeros são sujeitos promovendo a formação de um filme polimérico com uma espessura superior. Além disso existe um aumento da irreversibilidade do comportamento electroquímico do polímero. Assim como aconteceu para a ferroporfirina, o voltamograma cíclico do crescimento potenciodinâmico realizado com a velocidade de varrimento de 5 mV/s apresenta um pico bem definido a 0.58 V.

A figura 4.24 apresenta os voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos filmes de PPy (0.1 M) crescidos potenciodinamicamente a diferentes velocidades de varrimento (10 e 5 mV/s)

durante 15 ciclos na presença e na ausência da cobaltoporfirina (0.2 mM). A caracterização é realizada com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.

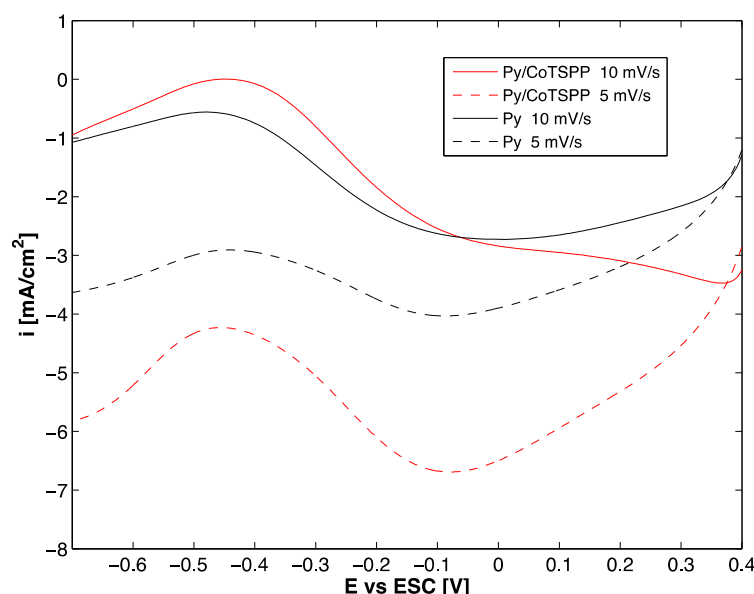


Figura 4.24: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciodinamicamente na presença e na ausência da CoTSPP, durante 15 ciclos, para diferentes velocidades de varrimento: 10 e 5 mV/s.

O eléctrodo crescido a 5 mV/s na presença da CoTSPP apresenta uma actividade catalítica considerável para a RRO tendo um aumento do pico da densidade de corrente de cerca de 3 mA/cm<sup>2</sup> relativamente ao eléctrodo modificado com apenas o PPy. O filme crescido a 10 mV/s apresenta um ligeiro aumento da electroactividade comparativamente ao filme modificado com a porfirina presente.

#### 4.2.1.2. CRESCIMENTO POTENCIOSTÁTICO

##### 4.2.1.2.1. POLIPIRROLE

Sabendo que à medida que o crescimento potenciodinâmico é realizado com uma velocidade de varrimento menor, a actividade catalítica dos eléctrodos modificados para a RRO aumenta, é pertinente estudar o crescimento potencioestático, sabendo que no mesmo a velocidade de varrimento tende para zero. Para tal, foram utilizadas as técnicas electroquímicas de cronoamperometria e cronoamperometria de duplo impulso. Assim como foi executado para o estudo do crescimento potenciodinâmico, antes da tentativa de imobilização dos centros catalíticos na estrutura da matriz polimérica foi estudado o crescimento potencioestático com apenas o pirrole. Este estudo prévio tem o objectivo de comparar os crescimentos na presença e ausência das porfirinas de forma a determinar o contributo das mesmas na actividade catalítica do filme para a RRO. A figura 4.25 apresenta os crescimentos potencioestáticos dos filmes de Py (0.1 M) com diferentes potenciais de oxidação aplicados de 0.60, 0.65 e 0.70 V para uma carga de síntese de 100 mC/cm<sup>2</sup>.

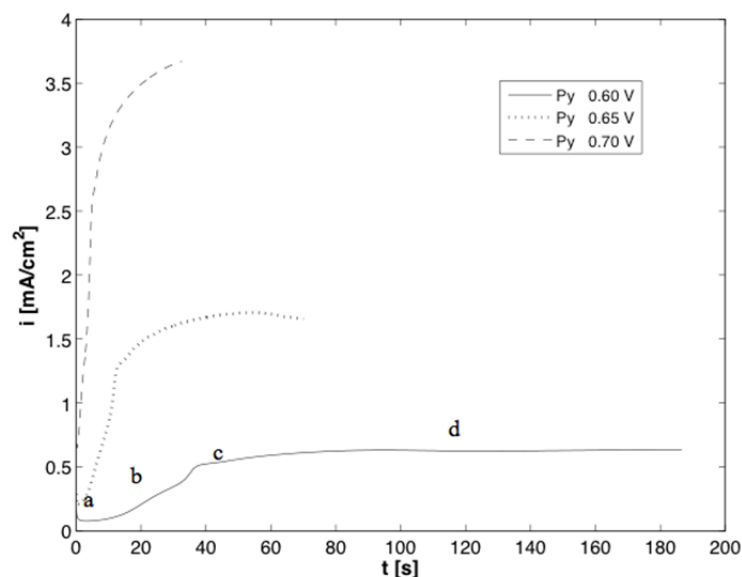


Figura 4.25: Cronoamperogramas do crescimento do PPy (0.1 M) para diferentes potenciais de oxidação aplicados: 0.60, 0.65 e 0.70 V (vs ESC). A carga de síntese foi mantida constante para ambos os ensaios sendo igual a 100 mC/cm<sup>2</sup>.

A partir dos cronoamperogramas de crescimento é possível identificar os diferentes estágios do processo de electropolimerização. Nos primeiros instantes do crescimento observa-se uma diminuição da corrente provocada pela formação da dupla camada e pela oxidação dos monómeros e consequente formação de oligómeros. Quando as cadeias de oligómeros começam a precipitar na superfície do substrato a corrente atinge um valor mínimo (a) e, consequentemente, inicia-se o crescimento de núcleos poliméricos que provocam um aumento gradual da corrente (b) à medida que se forma uma nova fase sobre o eléctrodo de trabalho. Por fim, a corrente atinge um *plateau* (c-d) variando muito pouco devido ao facto de as camadas mais internas serem mais densas e a partir de uma determinada espessura, apesar de o filme continuar a crescer, os iões dopantes têm dificuldade em difundir no seio da matriz polimérica. A partir dos cronoamperogramas do crescimento de PPy para diferentes potenciais de oxidação observa-se que o aumento do potencial aplicado promove um crescimento mais célere do filme. Tanto o processo de formação da dupla camada como o de nucleação ocorrem mais rapidamente.

As respostas electroquímicas dos crescimentos potencioestáticos de PPy para diferentes potenciais de oxidação aplicados (0.60, 0.65 e 0.70 V) estão representadas na figura 4.26. A caracterização foi realizada com uma velocidade de varrimento de 50 mV/cm<sup>2</sup>. Os voltamogramas da actividade catalítica dos filmes de PPy para a RRO apresentam um pico catódico do processo em estudo centrado entre -0.1 e 0 V. Apesar de o eléctrodo modificado com o menor potencial de oxidação exibir a maior intensidade de corrente (0.02 mA), não existe uma diferença considerável entre a actividade catalítica de ambos os filmes.

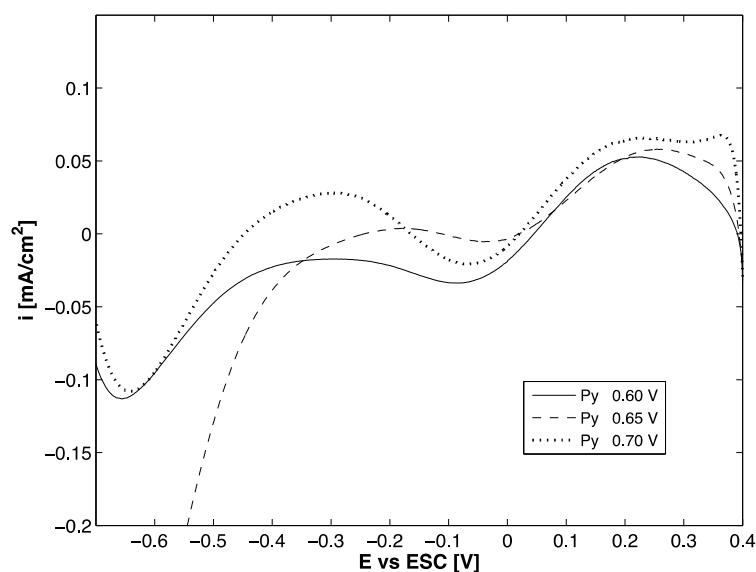


Figura 4.26: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciostaticamente para diferentes potenciais de oxidação: 0.60, 0.65 e 0.70 V.

Também foi estudado o aumento da concentração de monómero no crescimento potenciostático de PPy para um potencial de oxidação de 0.60 V e uma carga de síntese de 100 mC/cm<sup>2</sup>. A figura 4.27 representa os cronoamperogramas dos crescimentos para diferentes concentrações de Py (0.1 e 0.2 M).

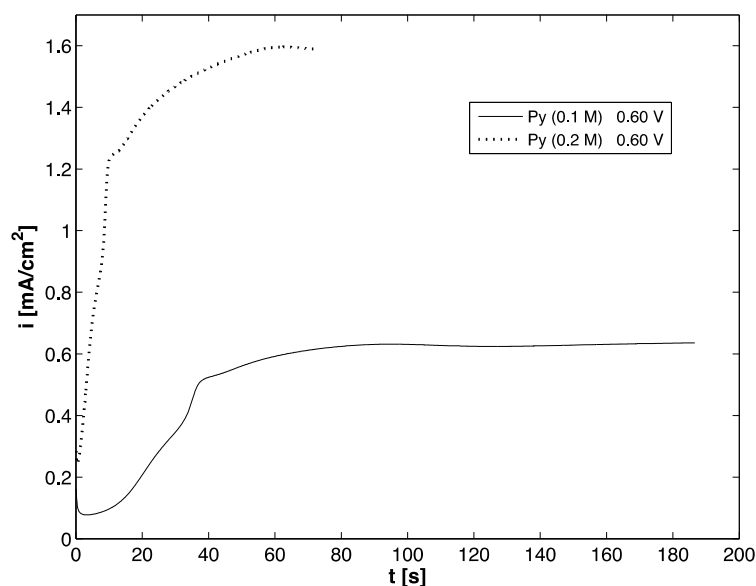


Figura 4.27: Cronoamperogramas do crescimento do PPy (0.1 e 0.2 M) para um potencial de oxidação aplicado de 0.60 V (vs ESC). A carga de síntese foi mantida constante para ambos os ensaios sendo igual a 100 mC/cm<sup>2</sup>.

O aumento da concentração tem um efeito semelhante ao aumento do potencial de oxidação aplicado, o qual promove um aumento da cinética do processo de electropolimerização. O maior número de monómeros presentes em solução facilita a formação de oligómeros originando um crescimento polimérico mais rápido.

Os voltamogramas da actividade catalítica dos filmes de PPy (0.1 e 0.2 M) crescidos potenciostaticamente a 0.60 V e com uma carga de síntese de 100 mC/cm<sup>2</sup> encontram-se apresentados na figura 4.28.

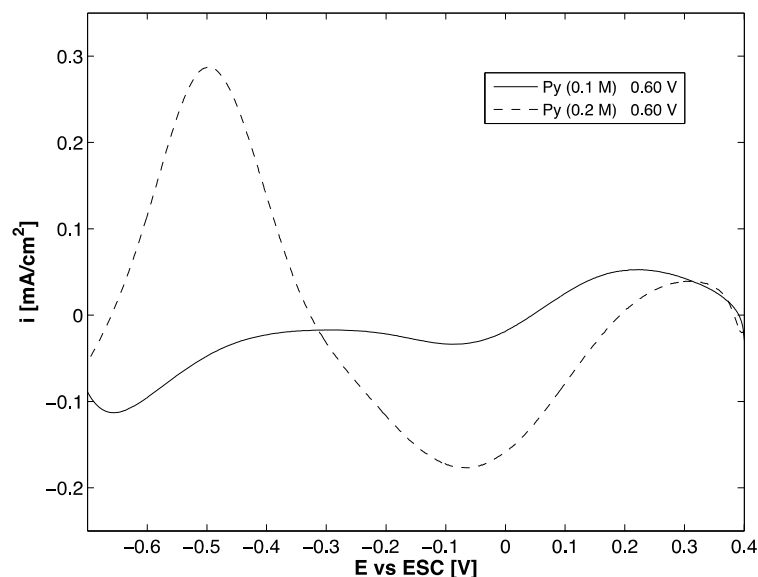


Figura 4.28: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciostaticamente para diferentes concentrações de monómero - 0.1 e 0.2 M- com um potencial aplicado de 0.60 V.

O crescimento potenciostático do PPy para os potenciais de oxidação de 0.60 e 0.65 V durante 160 segundos, foi estudado através de elipsometria *in-situ*. As figuras 4.29 e 4.30 apresentam a evolução dos parâmetros elipsométricos  $-\Psi$  e  $\Delta$ - durante o crescimento dos filmes poliméricos.

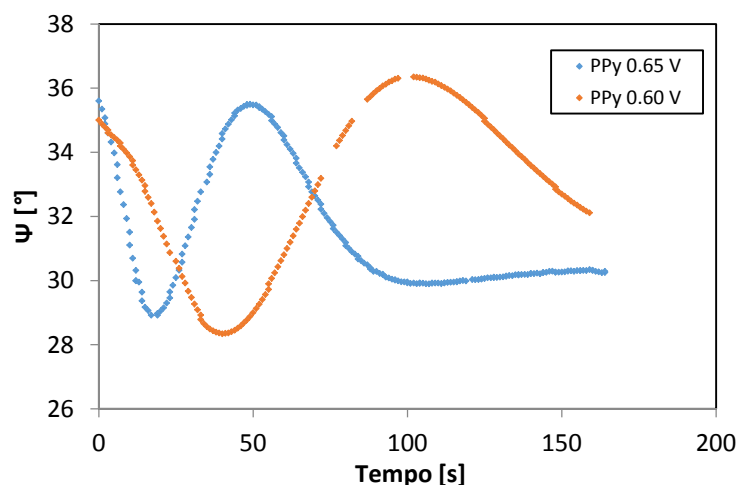


Figura 4.29: Evolução do  $\Psi$  em função do tempo para o crescimento potenciostático de PPy para os potenciais aplicados de 0.65 e 0.60 V durante 160 segundos.

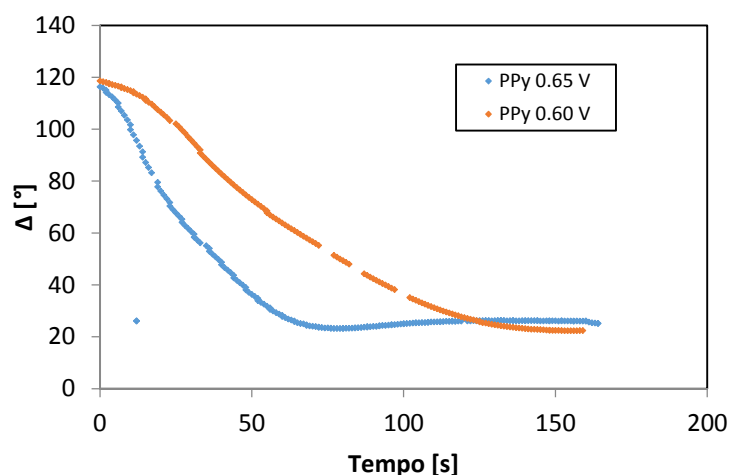


Figura 4.30: Evolução do  $\Delta$  em função do tempo para o crescimento potencioestático de PPy para os potenciais aplicados de 0.65 e 0.60 V durante 160 segundos.

A evolução do  $\Psi$  ao longo dos crescimentos inicia-se num ponto máximo começando a diminuir até atingir um mínimo. Então, volta a aumentar até atingir outro máximo e, por fim, diminui até atingir um *plateau* no qual começa a convergir para um valor. O crescimento a 0.60 V apresenta uma maior amplitude dos valores de  $\Psi$ . A evolução do  $\Delta$  apresenta uma diminuição até atingir um ponto de saturação no qual converge para um determinado valor. A variação do parâmetro  $\Delta$  para o crescimento a 0.65 V é mais acentuada que no a 0.60 V e, portanto, sabendo que este parâmetro é bastante sensível à espessura do filme, revela um crescimento mais rápido e consequentemente uma maior espessura para o mesmo tempo de crescimento.

As figuras 4.31 e 4.32 apresentam os valores experimentais do  $\Delta$  em função do  $\Psi$  e as curvas simuladas computacionalmente para os crescimentos potencioestáticos de PPy com os diferentes potenciais de 0.60 e 0.65 V.

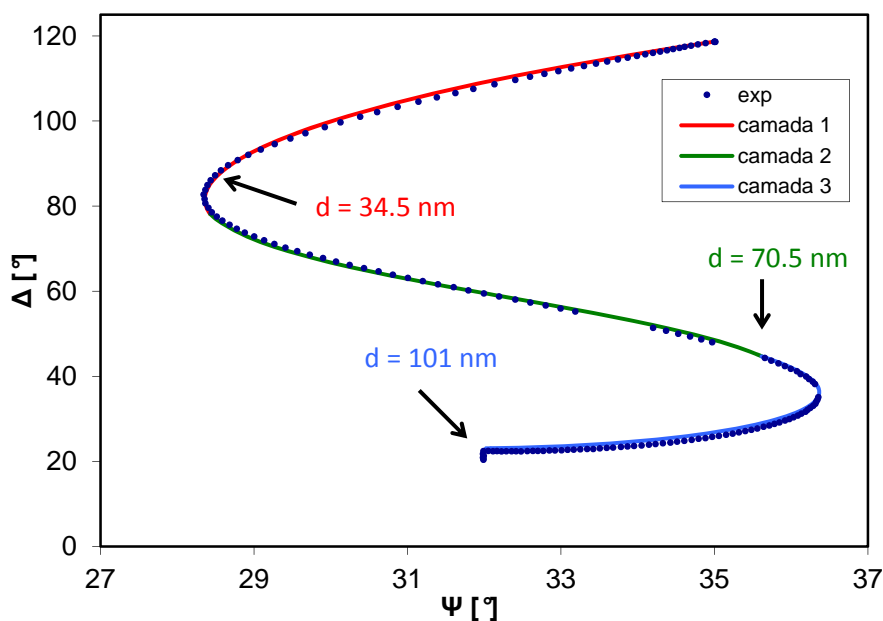


Figura 4.31: Estudo elipsométrico *in-situ* do crescimento potencioestático do PPy potencial de oxidação de 0.60 V aplicado durante 160 segundos.

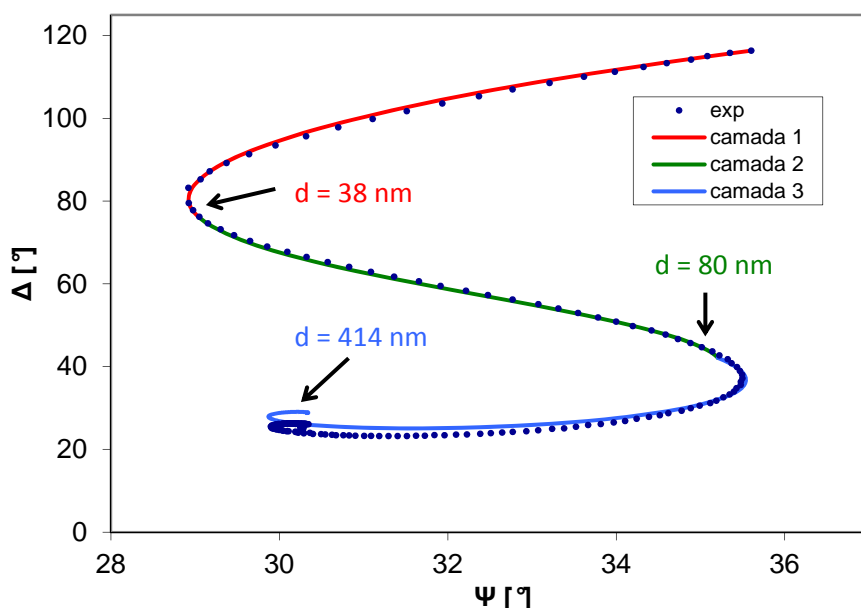


Figura 4.32: Estudo elipsométrico *in-situ* do crescimento potencioestático do PPy potencial de oxidação de 0.65 V aplicado durante 160 segundos.

No caso do filme crescido a 0.60 V, este possui uma espessura total de 206 nm, enquanto que o crescimento realizado a 0.65 V atinge a espessura total de 532 nm. O encaracolamento que se verifica no fim do crescimento a 0.65 V deve-se à elevada espessura que o polímero atingiu, o que faz com que este se torne num meio semi-infinito e, como tal, os parâmetros  $\Delta$  e  $\Psi$  começam a convergir para um ponto que reflecte apenas as características ópticas do filme sem contributo do substrato. A tabela 2 reúne os parâmetros ópticos e a espessura, determinados através da simulação computacional, para as diferentes camadas dos crescimentos potencioestáticos.

Tabela 2: Valores simulados da espessura (nm) e dos parâmetros ópticos –  $n$  e  $k$  – para as diferentes camadas dos filmes de PPy crescidos potencioestaticamente com os potenciais de oxidação de 0.60 e 0.65 V durante 160 segundos.

	Camada	d (nm)	n	k
0.60 V	1	34.5	1.455	-0.545
	2	70.5	1.480	-0.575
	3	101	1.477	-0.509
0.65 V	1	38	1.430	-0.525
	2	80	1.357	-0.616
	3	414	1.451	-0.538

O polímero crescido a 0.60 V apresenta uma variação pouco significativa da densidade das diferentes camadas existindo um aumento da mesma (aumento do  $n$ ) na segunda camada e uma posterior diminuição na camada mais exterior. Contrariamente, no caso do crescimento a 0.65 V, a densidade diminui na segunda camada e volta a aumentar para a camada exterior. Em ambos os ensaios a condutividade eléctrica aumenta (maior  $k$ ) na segunda camada e volta a diminuir na

camada externa. A evolução da espessura dos filmes em função do tempo de electropolimerização encontra-se representada na figura 4.33.

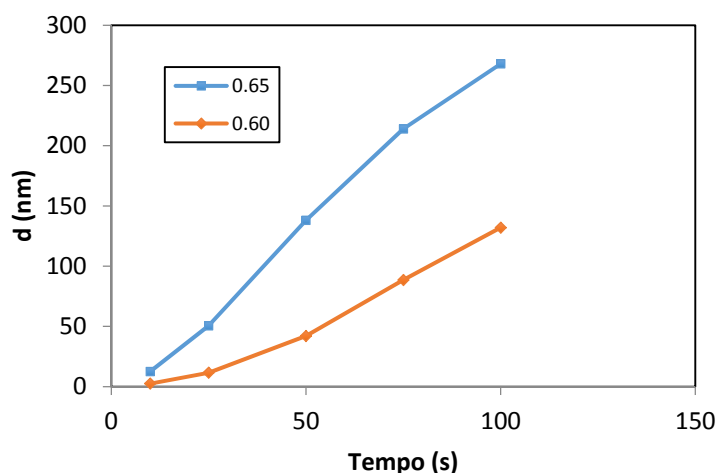


Figura 4.33: Evolução da espessura (d) em função do tempo de crescimento potencioestático dos filmes de PPy para 0.60 e 0.65 V.

A partir da análise do gráfico da evolução da espessura dos filmes em função do tempo de polimerização é possível verificar que para os estágios iniciais (até aos 50 segundos) existe uma variação da espessura mais acentuada e posteriormente a mesma diminui. O crescimento a 0.65 V apresenta um aumento da espessura superior ao crescimento a 0.60 V até aos 75 segundos. Depois, a variação da espessura é semelhante para os diferentes ensaios apresentando um declive de recta praticamente igual.

#### 4.2.1.2.2. VITAMINA B12

Foi concluído anteriormente para o crescimento potenciodinâmico, que o radical catião do pirrole pode reagir facilmente com a vitamina B12, e, portanto, se a concentração de monómero na solução aumentar, também aumenta a probabilidade dos radicais catião reagirem entre si, e, sobretudo, com os monómeros. A figura 4.34 apresenta o crescimento potencioestático dos filmes de Py (0.1 e 0.2 M) na presença e na ausência da vitamina B12 (0.2 mM) com um potencial de oxidação aplicado de 0.60 V e uma carga de síntese de 100 mC/cm<sup>2</sup>.

O cronoamperograma do crescimento do PPy (0.1 M) com um potencial de oxidação de 0.60 V na presença da vitamina B12 apresenta uma densidade de corrente superior à do crescimento apenas do polímero devido à oxidação das moléculas da B12. Contudo, para o crescimento de Py (0.2 M) na presença da cianocobalamina a resposta electroquímica é menor comparativamente ao crescimento ao mesmo potencial mas com apenas o monómero presente. Como tal, o aumento da concentração de Py teve o efeito contrário ao esperado.



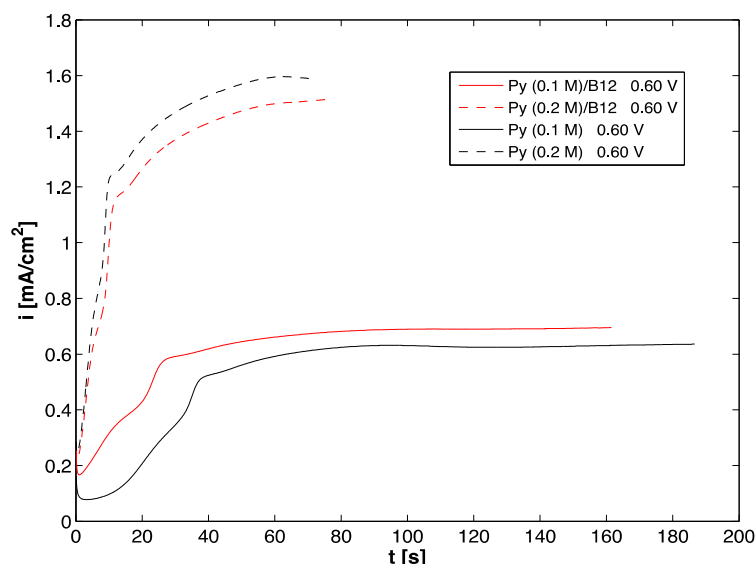


Figura 4.34: Cronoamperogramas do crescimento de PPy para diferentes concentrações de monómero, 0.1 e 0.2M, com a aplicação de um potencial de oxidação de 0.60 V (vs ESC). A carga de síntese foi mantida constante para ambos os ensaios sendo igual a 100 mC/cm<sup>2</sup>.

A caracterização da actividade catalítica para a RRO dos filmes de PPy (0.1 e 0.2 M) crescidos potenciostaticamente na presença e ausência da vitamina B12 encontram-se representados na figura 4.35.

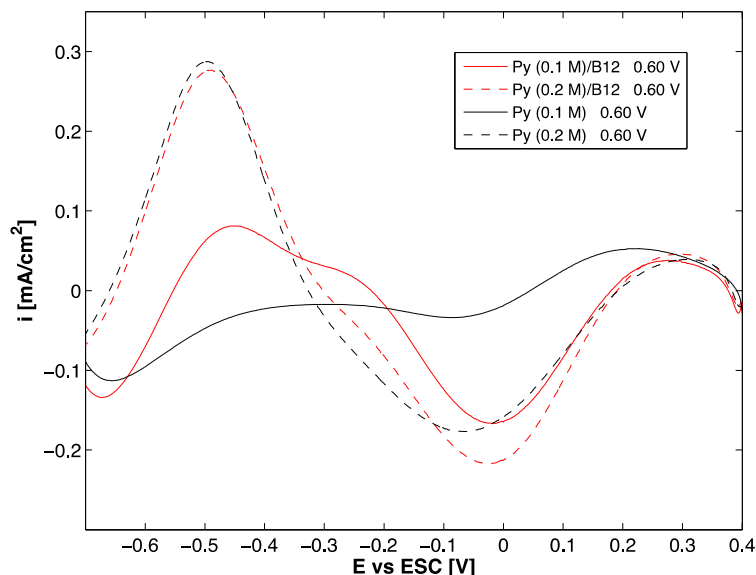


Figura 4.35: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciostaticamente na presença e na ausência da vitamina B12 para diferentes concentrações de Py: 0.1 e 0.2 M.

O aumento da concentração de Py na solução dificulta a difusão dos iões da cianocobalamina até à superfície do substrato/filme, o que diminui a quantidade de moléculas ocluídas na matriz polimérica, tal como é possível observar na figura anterior onde a actividade catalítica para a RRO do eléctrodo modificado com Py (0.2 M) é, sobretudo, devido à resposta redox da própria matriz

polimérica, contrariamente ao que acontece com o eléctrodo modificado com menor concentração de Py (0.1 M).

De seguida procedeu-se ao estudo elipsométrico dos crescimentos potenciostáticos de Py (0.1 M) na presença da B12 (0.1 mM) para os potenciais de oxidação de 0.60 e 0.65 V, aplicados durante 160 segundos. É de referir que a concentração das porfirinas foi diminuída para 0.1 mM devido ao facto de uma concentração superior dificultar a análise elipsométrica do crescimento polimérico. As figuras 4.36 e 4.37 apresentam a evolução dos parâmetros elipsométricos ( $\Psi$  e  $\Delta$ ) em função do tempo dos crescimentos potenciostáticos.

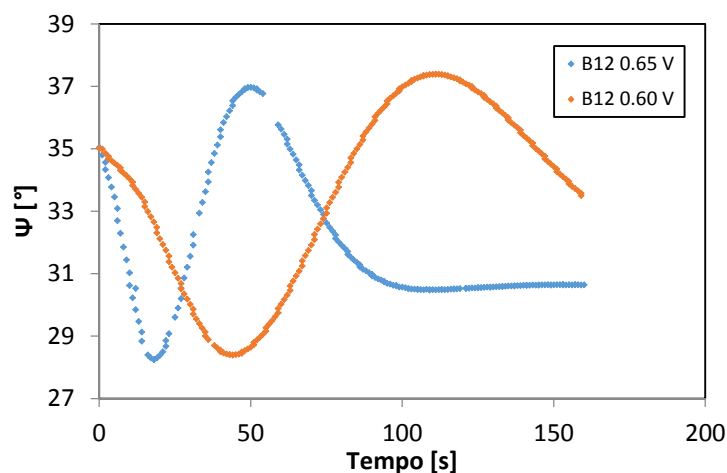


Figura 4.36: Evolução do  $\Psi$  em função do tempo para o crescimento potenciostático de PPy na presença de B12 (0.1 mM) para os potenciais aplicados de 0.65 e 0.60 V durante 160 segundos.

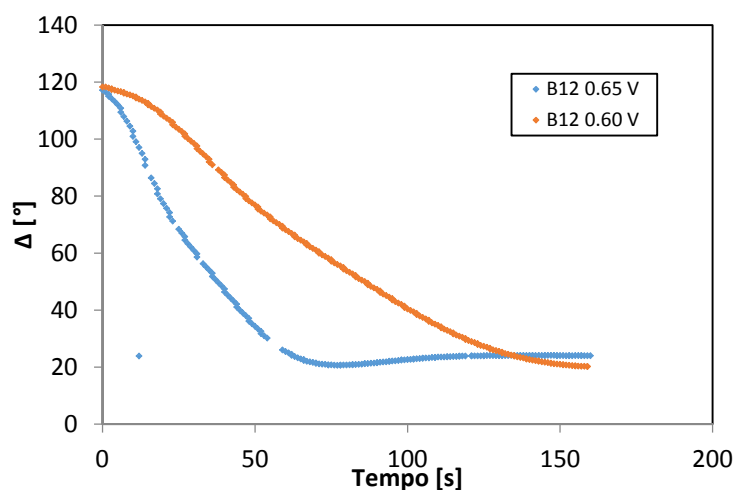


Figura 4.37: Evolução do  $\Delta$  em função do tempo para o crescimento potenciostático de PPy na presença de B12 (0.1 mM) para os potenciais aplicados de 0.65 e 0.60 V durante 160 segundos.

Tal como aconteceu para o PPy, o crescimento a 0.60 V apresenta uma maior amplitude dos valores de  $\Psi$ . A variação do parâmetro  $\Delta$  para o crescimento a 0.65 V é mais acentuada que no a 0.60 V e, portanto, a partir de uma análise qualitativa, é de esperar um crescimento mais rápido e consequentemente uma maior espessura para o mesmo tempo de crescimento. Comparativamente ao crescimento potenciostático com apenas o Py, a amplitude dos valores de  $\Psi$  para a polimerização na presença da B12 é maior, revelando um crescimento mais lento. As figuras 4.38 e

4.39 apresentam os valores experimentais do  $\Delta$  em função do  $\Psi$  e as curvas simuladas computacionalmente para os crescimentos potencioestáticos de PPy na presença da cianocobalamina com os diferentes potenciais de oxidação (0.60 e 0.65 V).

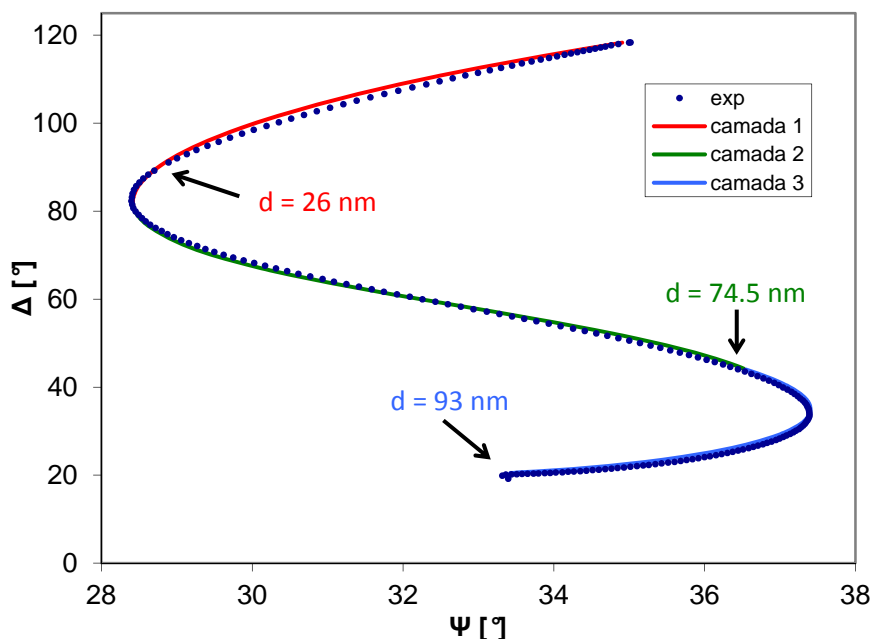


Figura 4.38: Estudo elipsométrico *in-situ* do crescimento potencioestático do PPy na presença da vitamina B12 para um potencial de oxidação de 0.60 V, aplicado durante 160 segundos.

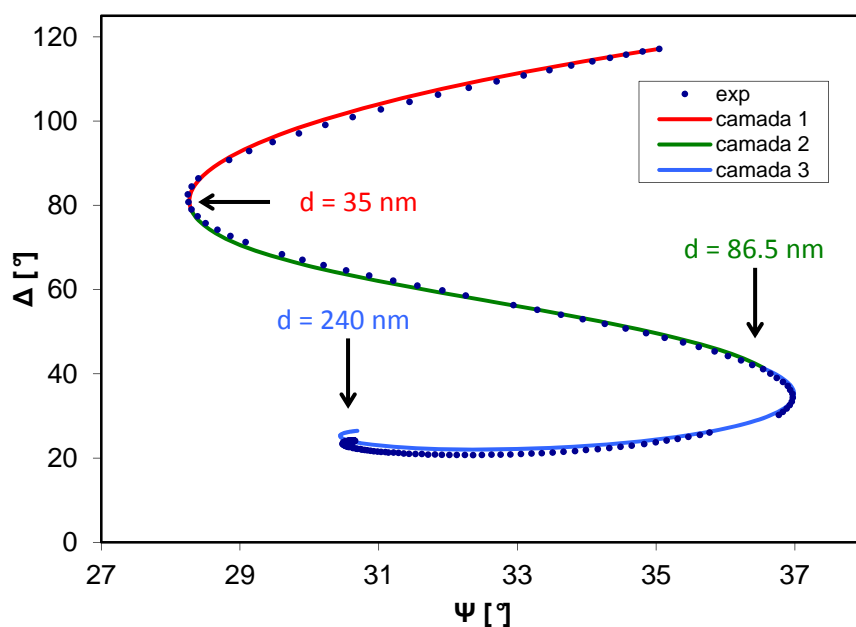


Figura 4.39: Estudo elipsométrico *in-situ* do crescimento potencioestático do PPy na presença da vitamina B12 para um potencial de oxidação de 0.65 V, aplicado durante 160 segundos.

No caso do filme crescido a 0.60 V, este possui uma espessura total de 194.5 nm, enquanto que o crescimento realizado a 0.65 V atinge a espessura total de 361.5 nm. Comparativamente com os

valores obtidos para os filmes de PPy (206 nm para 0.60 V e 532 nm para 0.65 V), existe um decréscimo da espessura total do filmes com B12, o que reforça a conclusão realizada anteriormente acerca da forte possibilidade de uma possível reação entre a B12 e o radical catião do pirrole. Além disso, também é de salientar que o aumento do potencial de oxidação promove um aumento do desfasamento entre as espessuras dos filmes com e sem a cianocobalamina. A tabela 3 reúne os parâmetros ópticos e a espessura, determinados através da simulação computacional, para as diferentes camadas dos polímeros crescidos potenciostaticamente.

Tabela 3: Valores simulados da espessura (nm) e dos parâmetros ópticos – n e k –para as diferentes camadas dos filmes de PPy crescidos potenciostaticamente na presença da B12 (0.1 mM) para os potenciais de oxidação de 0.60 e 0.65 V durante 160 segundos.

	Camada	d (nm)	n	k
<b>0.60 V</b>	1	26	1.452	-0.525
	2	74.5	1.485	-0.536
	3	93	1.489	-0.471
<b>0.65 V</b>	1	35	1.416	-0.512
	2	86.5	1.415	-0.508
	3	240	1.432	-0.472

Relativamente ao crescimento realizado a 0.60 V, existe um aumento da densidade e da condutividade na segunda camada, enquanto que a camada mais exterior apesar de manter a mesma densidade da camada anterior, exibe um decréscimo da condutividade. No caso do filme crescido com um potencial aplicado de 0.65 V as primeiras duas camadas exibem parâmetros ópticos praticamente iguais, enquanto que a terceira camada apresenta uma densidade um pouco maior, mas um decréscimo da condutividade. No cômputo geral, o filme crescido ao potencial menor é mais denso e apresenta uma condutividade superior, com excepção para a terceira camada, onde os dois filmes têm uma condutividade semelhante.

A evolução da espessura dos filmes em função do tempo de electropolimerização encontra-se representada na figura 4.40.

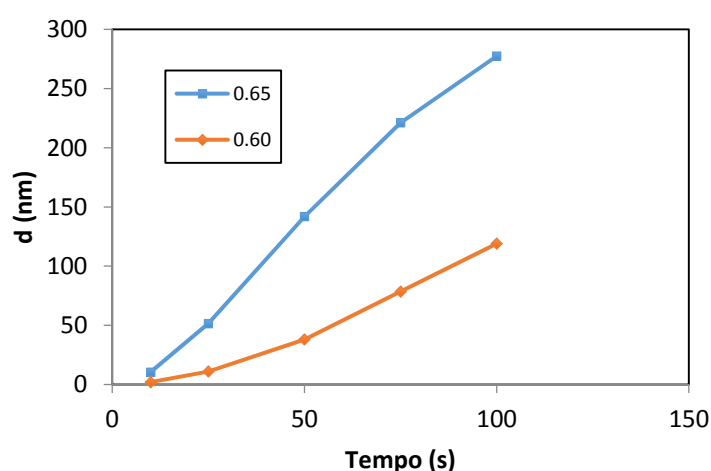


Figura 4.40: Variação da espessura (d) em função do tempo de crescimento potencioestático dos filmes de PPy na presença da vitamina B12 para 0.60 e 0.65 V.

A partir da análise do gráfico da evolução da espessura dos filmes em função do tempo de polimerização é possível verificar que em ambos os crescimentos, até aos 50 segundos iniciais existe um aumento da variação da espessura e posteriormente começa a diminuir, à excepção para o crescimento a 0.60 V no qual permanece constante. O crescimento a 0.65 V apresenta uma variação da espessura superior à do crescimento a 0.60 V até aos 75 segundos. Depois, a variação da espessura é semelhante para os diferentes ensaios apresentando um declive de recta idêntico. Este comportamento é igual ao do crescimento dos filmes na ausência da porfirina.

#### 4.2.1.2.3. FERROPORFIRINA

A figura 4.41 apresenta o crescimento potenciostático dos filmes de Py (0.1 M) na presença e na ausência da FeTSPP (0.2 mM) para os respectivos potenciais de oxidação aplicados de 0.55, 0.60, 0.65 e 0.70 V.

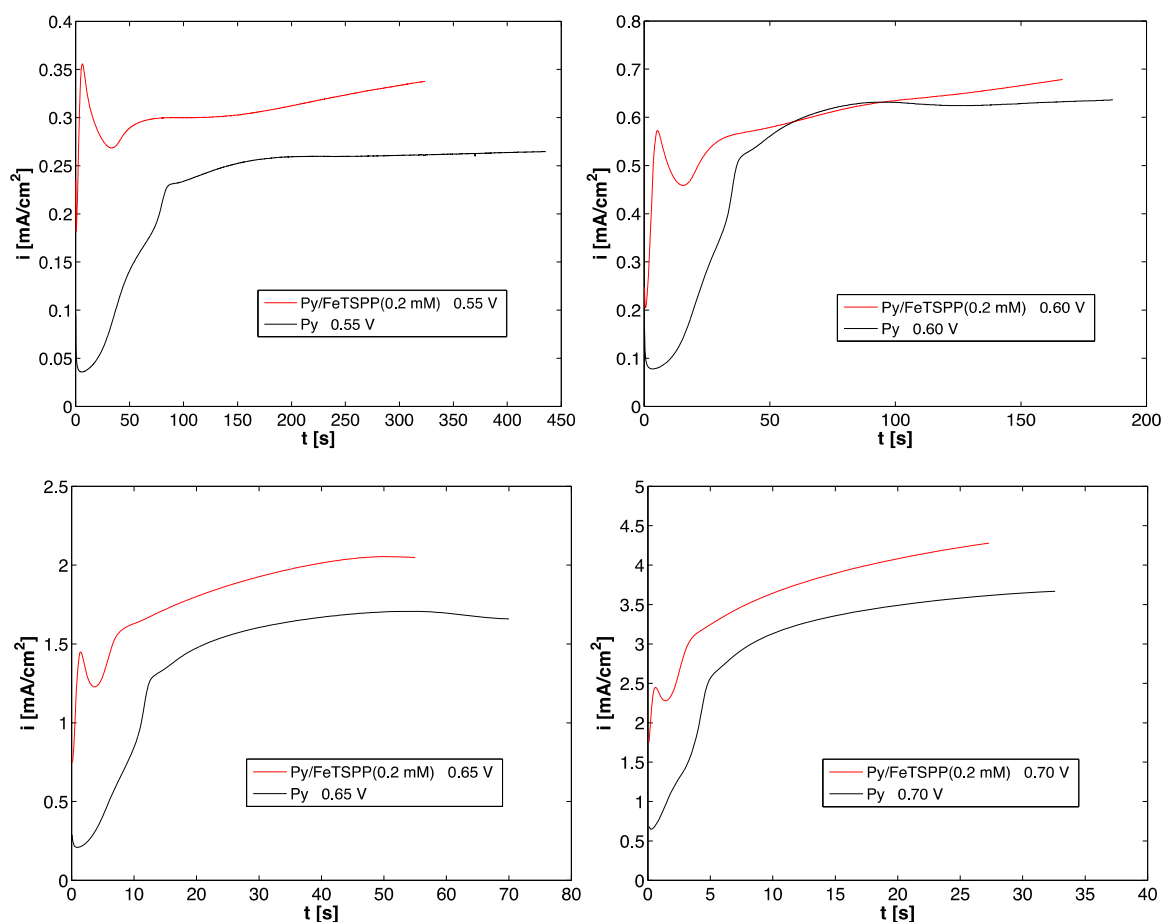


Figura 4.41: Cronoamperogramas do crescimento dos filmes de PPy (0.1 M) na presença (vermelho) e na ausência (preto) de FeTSPP (0.2 mM) para diferentes potenciais de oxidação aplicados: 0.70, 0.65, 0.60 e 0.55 V. A carga de síntese foi mantida constante para ambos os ensaios sendo igual a  $100 \text{ mC/cm}^2$

Todos os cronoamperogramas do crescimento do polímero na presença da porfirina de ferro para diferentes potenciais de oxidação apresentam um pico de corrente, que antecede a nucleação do polímero, devido à oxidação da porfirina. Assim como se pode observar pelos cronoamperogramas, o aumento do potencial de oxidação promove um crescimento mais rápido para a mesma carga de

síntese. Contudo, é de esperar uma electrodeposição mais desorganizada com formação de filmes mais porosos e menos condutores.

As caracterizações da actividade catalítica para a RRO dos filmes de Py (0.1 M) crescidos potenciostaticamente na presença e ausência da FeTSPP para os diferentes potenciais de oxidação e a mesma carga de oxidação ( $100 \text{ mC/cm}^2$ ) encontram-se representados na figura 4.42.

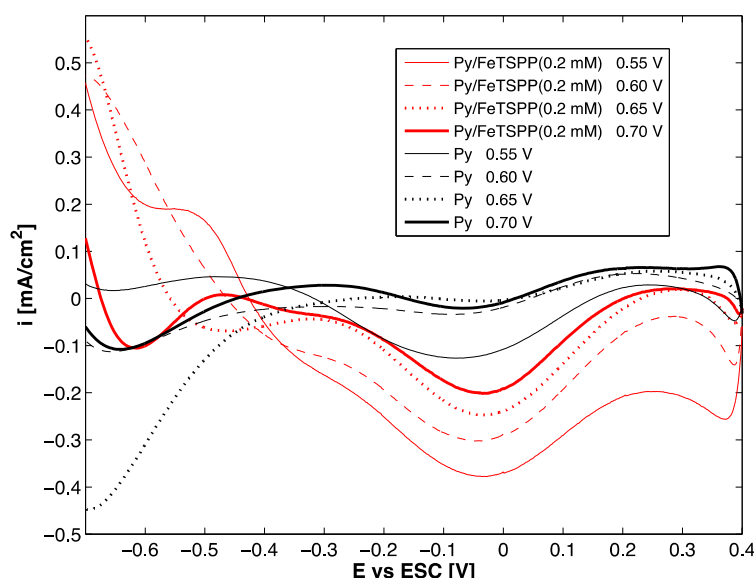


Figura 4.42: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciostaticamente na presença e na ausência da FeTSPP (0.2 mM) para diferentes potenciais de oxidação: 0.55, 0.60, 0.65 e 0.70 V.

A actividade catalítica para a RRO é superior para os eléctrodos crescidos potenciostaticamente com menor potencial de oxidação aplicado, para a mesma carga de síntese de  $100 \text{ mC/cm}^2$ . O aumento da intensidade de corrente para cada diminuição de 0.05 V do potencial de oxidação foi cerca de 0.05 mA. Os picos da RRO de ambas as caracterizações estão centrados a cerca de 0.05 V.

De forma a otimizar a actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados também foram estudados outros parâmetros de crescimento: a concentração da porfirina e a carga de síntese. Um aumento da concentração da porfirina em solução, desde que a mesma não reaja com o radical catião do monómero em estudo, teoricamente, pode aumentar a probabilidade de existir um maior número de moléculas ocluídas na estrutura polimérica. No caso do aumento da carga de síntese, este tem como objectivo perceber a influência da espessura dos filmes na actividade catalítica para a RRO. A figura 4.43 apresenta os cronoamperogramas dos crescimentos de Py (0.1 M) na presença e ausência da FeTSPP (0.2 mM) com um potencial aplicado de 0.65 V para as cargas de síntese de 100 e 200  $\text{mC/cm}^2$ . Tal como seria de esperar, o aumento da carga de síntese provoca um crescimento mais longo. Os cronoamperogramas para os crescimentos de Py (0.1 M) na presença da porfirina (0.2 e 2 mM) para um potencial aplicado de 0.65 V e uma carga de síntese de 100  $\text{mC/cm}^2$  encontram-se representados na figura 4.44.

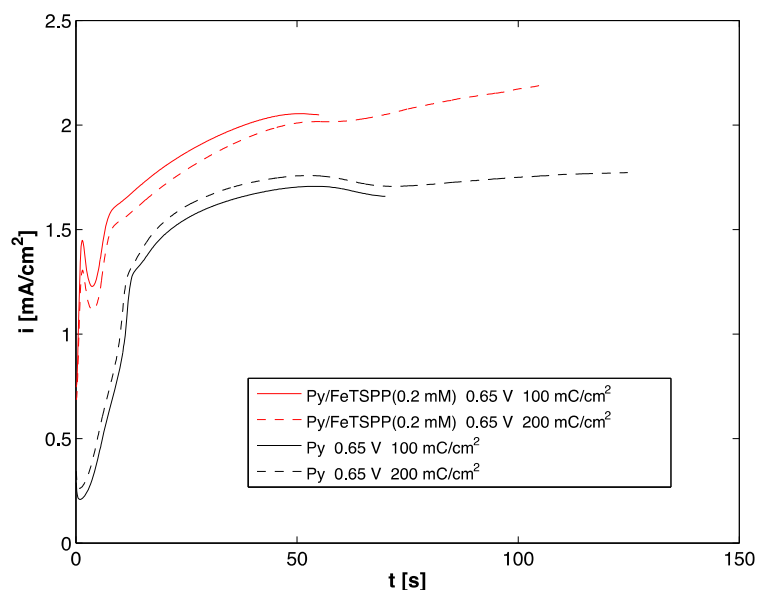


Figura 4.43: Cronoamperogramas do crescimento dos filmes de PPy (0.1 M) na presença (vermelho) e na ausência (preto) de FeTSPP para diferentes cargas de síntese (100 e 200 mC/cm<sup>2</sup>).

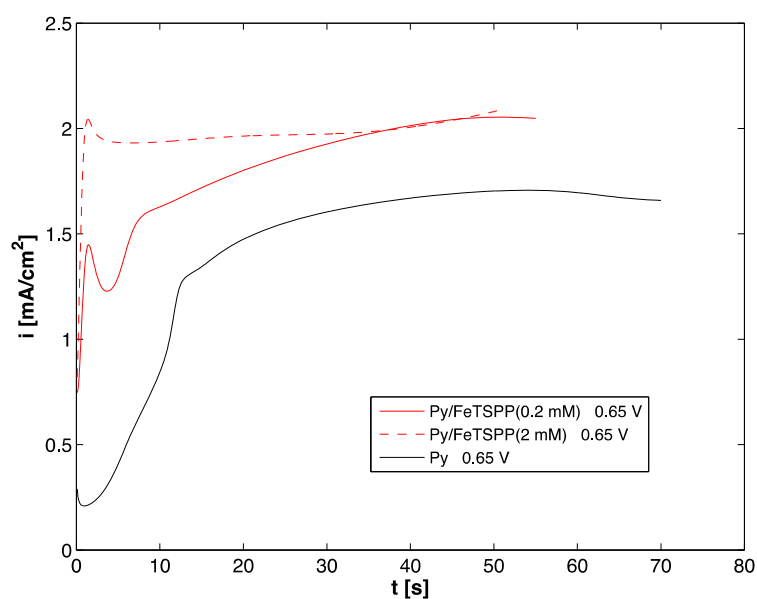


Figura 4.44: Cronoamperogramas do crescimento dos filmes de PPy (0.1 M) na presença (vermelho) e na ausência (preto) de FeTSPP para diferentes concentrações da mesma (0.2 e 2 mM).

As caracterizações da actividade catalítica para a RRO dos filmes de Py (0.1 M) crescidos potenciostaticamente na presença e ausência da FeTSPP (0.2 e 2 mM) para um potencial de oxidação de 0.65 V e para as cargas de síntese de 100 e 200 mC/cm<sup>2</sup> encontram-se representadas na figura 4.45.

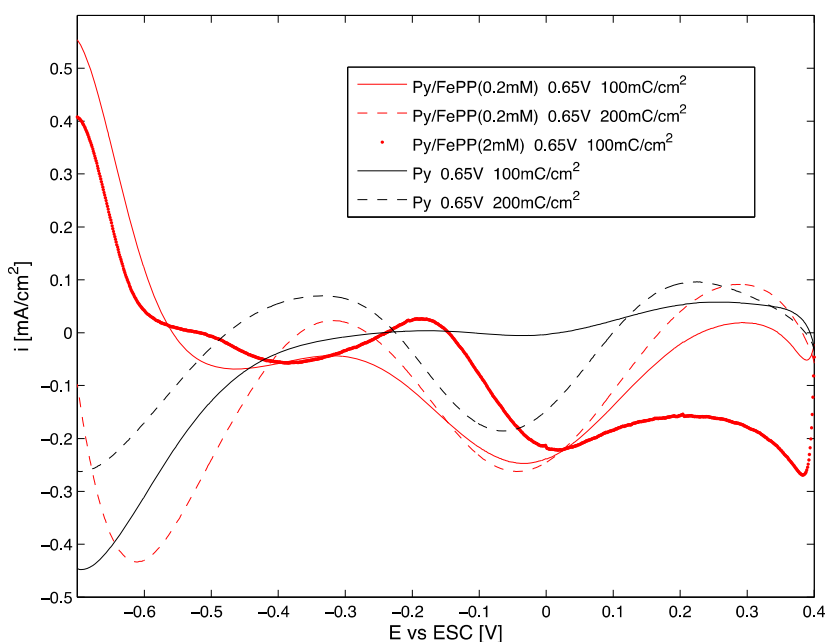


Figura 4.45: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciostaticamente na presença e na ausência da FeTSPP para diferentes cargas de síntese (100 e 200 mC/cm<sup>2</sup>) e diferentes concentrações de porfírina (0.2 e 2 mM)

O aumento da carga máxima de síntese de 100 para 200 mC/cm<sup>2</sup> provocou um aumento desprezável do pico da densidade de corrente relativo à RRO, e como tal, o aumento da espessura não aumenta a actividade catalítica, revelando que o processo em estudo ocorre à superfície dos eléctrodos modificados. E, portanto, os filmes mais finos são preferíveis devido ao facto de serem mais rapidamente sintetizados e com menor gasto energético. O aumento da concentração da ferroporfirina deslocou o pico da RRO para potenciais mais positivos, contudo apresentou valores de corrente mais baixos. Então, a alteração deste parâmetro não trouxe qualquer benefício, até porque a utilização do mesmo significa um aumento para o dobro da quantidade de porfírina usada para a síntese.

As figuras 4.46 e 4.47 apresentam a evolução do ângulo azimutal e do desvio de fase, respectivamente, em função do tempo dos crescimentos potenciostáticos de Py (0.1 M) na presença de FeTSPP (0.1 mM) para os potenciais aplicados de 0.60 e 0.65 V, durante 160 segundos. Tal como se pode observar pelo gráfico da evolução do  $\Delta$ , a variação dos valores experimentais deste parâmetro é mais acentuada para o crescimento com um maior potencial de oxidação, revelando um crescimento mais rápido. Além disso, para o crescimento a 0.65 V, o delta converge para um valor de saturação mais cedo. Comparativamente aos ensaios com apenas o pirrole para o potencial de 0.65 V, no caso do ângulo azimutal, este atinge o mínimo e o posterior máximo mais cedo com uma pequena diminuição da amplitude, e no caso do parâmetro de fase, este decresce imediatamente variando de forma contínua, contrariamente ao ensaio com apenas o pirrole, no qual existe uma variação inicial mais lenta até próximo dos 5 segundos, seguindo-se uma variação mais acentuada. Além disso, na presença da porfírina o  $\Delta$  atinge o *plateau* mais cedo e com valores superiores; para 0.60 V a evolução do  $\Psi$  exibe uma amplitude menor, e no caso da evolução do  $\Delta$ , esta é semelhante à do crescimento com um potencial superior.

O facto de o desvio de fase nos crescimentos de PPy na presença de FeTSPP atingir o ponto de saturação mais cedo e com valores superiores comparativamente aos ensaios apenas com o pirrole, é indicativo que os filmes são mais densos, pois os mesmos não precisaram de crescer tanto até se tornarem meios semi-infinitos.



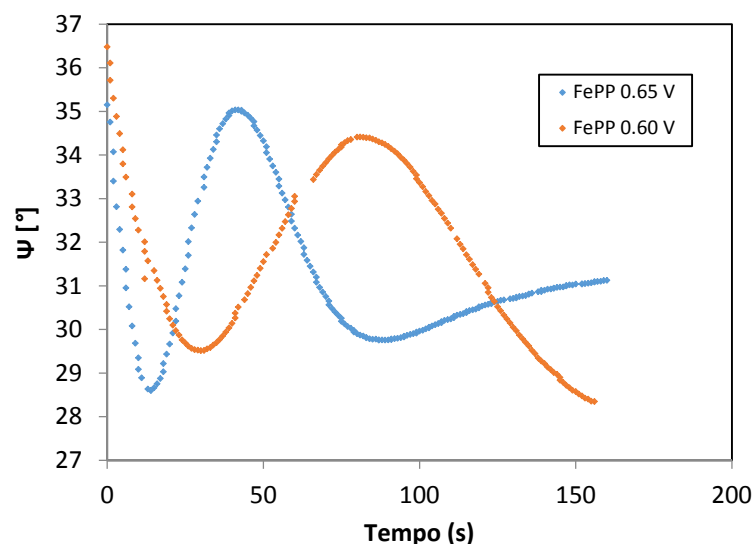


Figura 4.46: Evolução do  $\Psi$  em função do tempo para o crescimento potencioestático de PPy na presença de FeTSPP (0.1 mM) para os potenciais aplicados de 0.65 e 0.60 V durante 160 segundos.

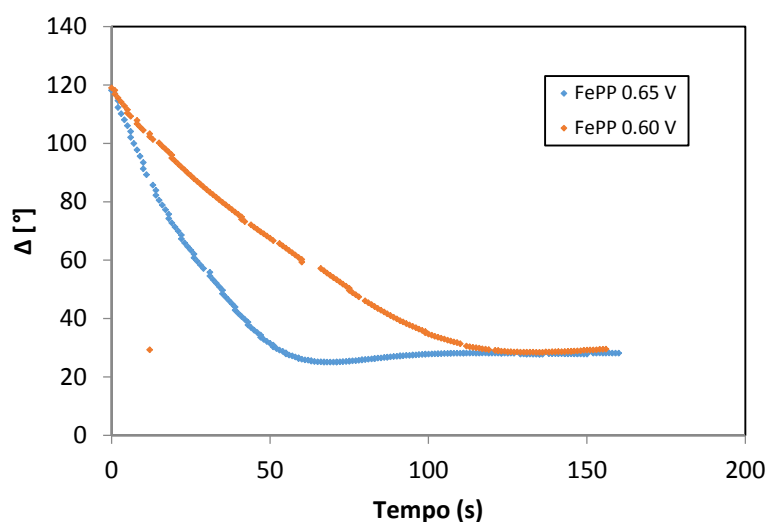


Figura 4.47: Evolução do  $\Delta$  em função do tempo para o crescimento potencioestático de PPy na presença de FeTSPP (0.1 mM) para os potenciais aplicados de 0.65 e 0.60 V durante 160 segundos.

As figuras 4.48 e 4.49 apresentam os valores experimentais do  $\Delta$  em função do  $\Psi$  e as curvas simuladas computacionalmente para os crescimentos potencioestáticos de PPy na presença da ferroporfirina para os diferentes potenciais de oxidação (0.60 e 0.65 V). Os filmes crescidos a 0.60 e 0.65 V apresentam uma espessura total de 201 e 461.5 nm, respectivamente. Comparativamente aos filmes de PPy, no caso dos ensaios a 0.60 V a diferença das espessuras atingidas pelos polímeros é desprezável, e no caso dos crescimentos a 0.65 V, o filme com a FeTSPP apresenta uma espessura cerca de 70 nm inferior. Ainda assim, a diferença não é tão grande em comparação com o polímero com a B12 (170.5 nm).

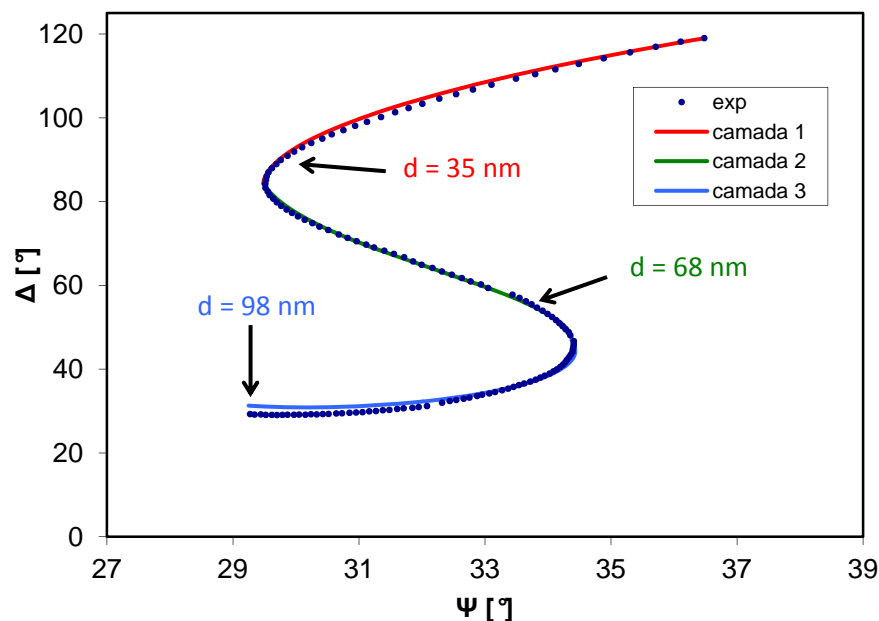


Figura 4.48: Estudo elipsométrico *in-situ* do crescimento potenciostático do PPy na presença da FeTSPP para um potencial de oxidação de 0.60 V, aplicado durante 160 segundos.

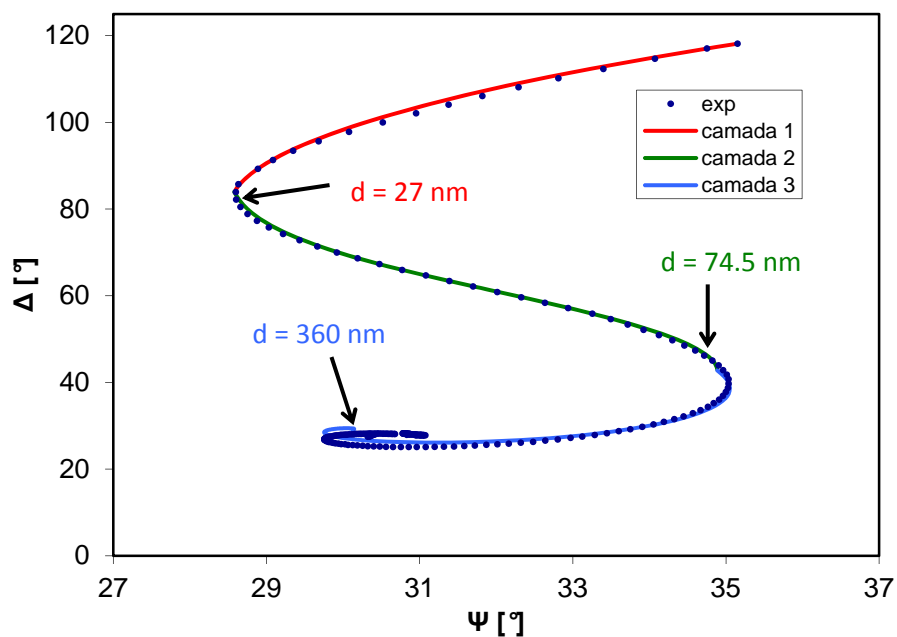


Figura 4.49: Estudo elipsométrico *in-situ* do crescimento potenciostático do PPy na presença da FeTSPP para um potencial de oxidação de 0.65 V, aplicado durante 160 segundos.

Os parâmetros ópticos e a espessura, determinados através da simulação computacional, para as diferentes camadas dos polímeros crescidos potenciostaticamente para os potenciais aplicados de 0.60 e 0.65 V estão reunidos na tabela 4.

Tabela 4: Valores simulados da espessura (nm) e dos parâmetros ópticos – n e k – para as diferentes camadas dos filmes de PPy crescidos potenciostaticamente na presença da FeTSPP (0.1 mM) para os potenciais de oxidação de 0.60 e 0.65 V durante 160 segundos.

	Camada	d (nm)	n	k
0.60 V	1	35	1.464	-0.430
	2	68	1.400	-0.765
	3	98	1.510	-0.695
0.65 V	1	27	1.425	-0.560
	2	74.5	1.550	-0.653
	3	360	1.460	-0.550

No caso do crescimento realizado a 0.60 V, a segunda camada apresenta uma diminuição da densidade e um aumento considerável da condutividade, enquanto que a terceira camada exibe um aumento da densidade, mas a condutividade decresce. Relativamente ao filme crescido com um potencial aplicado de 0.65 V a densidade aumenta na segunda camada e volta a diminuir na camada externa, contrariamente ao que acontece para o potencial inferior. No cômputo geral, o filme crescido ao potencial menor é mais denso, com excepção à camada central, e apresenta uma condutividade superior, com excepção para a primeira camada.

A figura 4.50 apresenta a evolução da espessura dos filmes em função do tempo de electropolimerização.

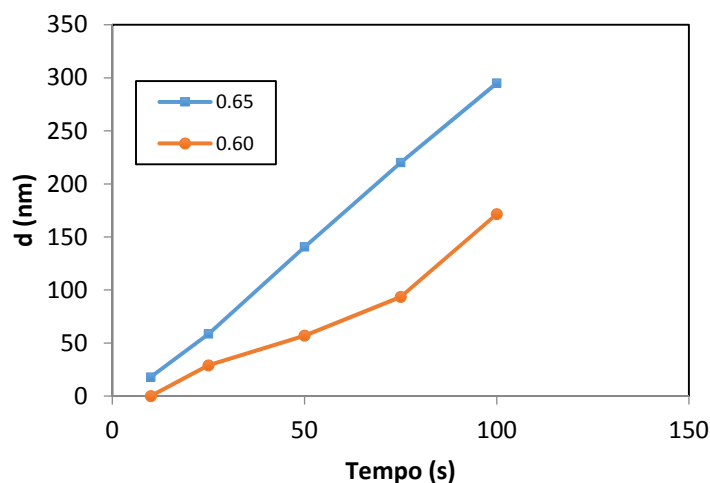


Figura 4.50: Variação da espessura (d) em função do tempo de crescimento potencioestático dos filmes de PPy na presença da FeTSPP para 0.60 e 0.65 V.

O crescimento a 0.65 V apresenta uma variação da espessura praticamente constante a partir dos 25 segundos. No caso do filme crescido a 0.60 V, existe um comportamento muito diferente, pois entre os 25 e os 50 segundos a variação da espessura sofre um decréscimo e posteriormente aumenta consecutivamente.

A técnica de XPS foi utilizada de forma a comprovar a existência dos centros catalíticos na superfície da matriz polimérica para um crescimento potencioestático de Py (0.1 M) na presença de FeTSPP (0.2 mM) com um potencial de oxidação de 0.60 V, para a carga de síntese de 100 mC/cm<sup>2</sup>. Como termo de comparação, também foram analisados um filme de PPy crescido com as

mesmas condições mas sem a porfirina, e o próprio substrato. O espectro de XPS realizado para o filme com FeTSPP está representado na figura 4.51.

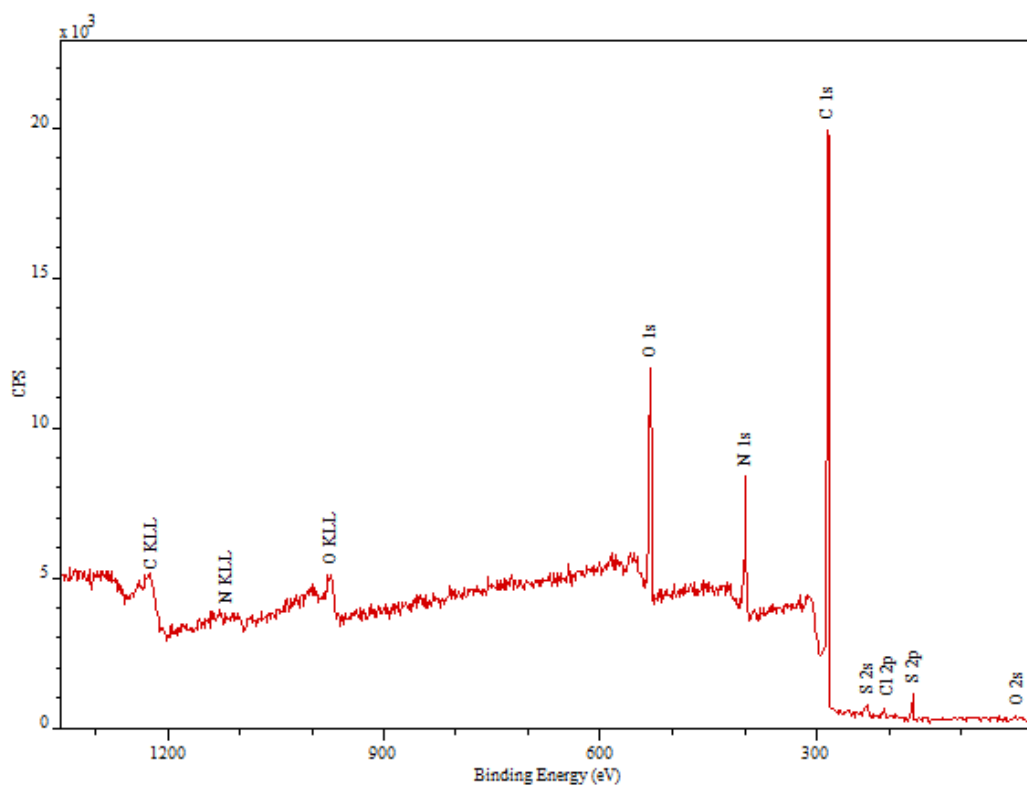


Figura 4.51: Espectro de XPS do filme de PPy crescido potenciostaticamente na presença de FeTSPP com um potencial de oxidação de 0.60 V, sobre um substrato de carbono vítreo.

Através da análise do espectro de XPS do filme de polipirrole crescido potenciostaticamente na presença da ferro-porfirina, foi possível identificar os elementos presentes na superfície do eléctrodo modificado apenas na molécula electroactiva: enxofre e ferro. A região de S 2p encontra-se centrada nos 167 eV. No entanto, sabendo que estequiometricamente existe quatro vezes mais enxofre que ferro, e que a sensibilidade de detecção do Fe é quarto vezes superior à do S, seria de esperar que os picos do Fe e do S tivessem intensidades semelhantes, e a intensidade do pico do Fe foi praticamente nula. O que poderia explicar esta situação poderia ser uma possível sobre-oxidação do anel da porfirina, e consequente libertação do átomo central, durante o crescimento potenciostático do filme. Além disso, o pico do enxofre apresenta uma assimetria, para as energias mais baixas, que indica uma possível ligação com oxigénio tal como acontece nos grupos sulfonatofenil da porfirina. A presença de cloro deve-se ao facto do polímero se encontrar no estado oxidado e, como tal, conter aniões perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ) incorporados de forma a neutralizar a carga do polímero. A região Cl 2p está centrada a 207 eV.

#### 4.2.1.2.4. COBALTOPORFIRINA

Por fim, foi estudado o crescimento polimérico através de cronoamperometria, agora na presença da cobaltoporfirina. Os crescimentos potenciostáticos do Py (0.1 M) na presença da CoTSPP (0.2

mM) para diferentes potenciais de oxidação (0.55, 0.60 e 0.65 V), para a mesma carga de síntese de  $100 \text{ mC/cm}^2$ , encontram-se representados na figura 4.52.

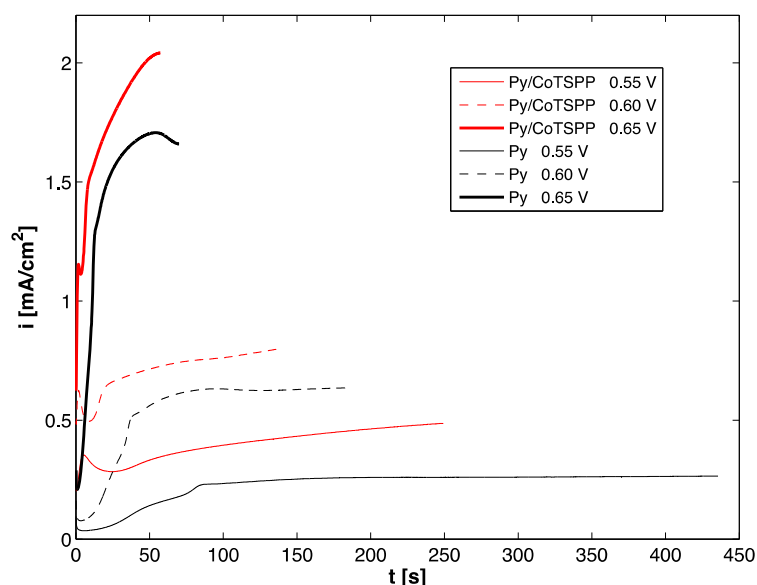


Figura 4.52: Cronoamperogramas do crescimento dos filmes de PPy (0.1 M) na presença (vermelho) e na ausência (preto) de CoTSPP (0.2 mM) para diferentes potenciais de oxidação aplicados: 0.65 e 0.60 V. A carga de síntese foi mantida constante para ambos os ensaios sendo igual a  $100 \text{ mC/cm}^2$ .

Tal como seria de esperar, o aumento do potencial de oxidação aplicado promove um crescimento mais rápido levando a filmes mais porosos e desordenados. Contrariamente, para potenciais aplicados menores o polímero cresce mais lentamente levando a um crescimento mais ordenado e com maior densidade.

As caracterizações da actividade catalítica para a RRO dos filmes de PPy (0.1 M) crescidos potenciostaticamente na presença e ausência da CoTSPP para os diferentes potenciais de oxidação (0.55, 0.60 e 0.65 V) encontram-se representadas na figura 4.53. Os eléctrodos modificados potenciostaticamente na presença da porfirina de cobalto apresentam uma boa actividade catalítica para a RRO que aumenta com a diminuição do potencial de oxidação aplicado para a mesma carga de síntese ( $100 \text{ mC/cm}^2$ ). Além disso, a diminuição do potencial aplicado promove um deslocamento do pico de RRO para valores de potencial mais positivos. Apesar de o crescimento para 0.55 V apresentar o pico com maior intensidade de densidade de corrente ( $0.35 \text{ mA/cm}^2$ ), a diferença entre os voltamogramas da actividade catalítica dos crescimentos com e sem a porfirina é semelhante à do crescimento para 0.60 V.

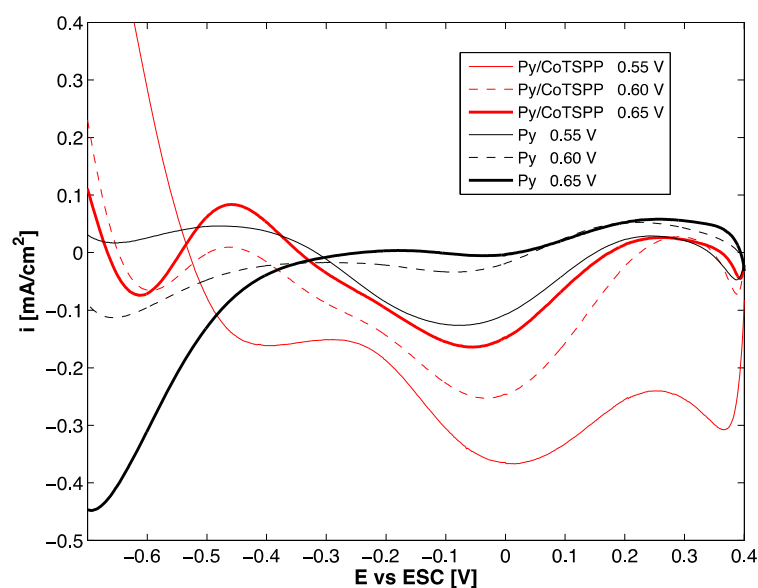


Figura 4.53: Voltamogramas da actividade catalítica para a RRO dos eléctrodos modificados potenciostaticamente na presença e na ausência da CoTSPP para diferentes potenciais de oxidação: 0.55, 0.60 e 0.65 V.

De seguida procedeu-se à análise elipsométrica dos crescimentos potenciostáticos com a CoTSPP presente, para os potenciais de oxidação de 0.60 e 0.65 V. A evolução dos parâmetros elipsométricos em função do tempo para os ensaios nas condições referidas estão representados nas figuras 4.54 e 4.55.

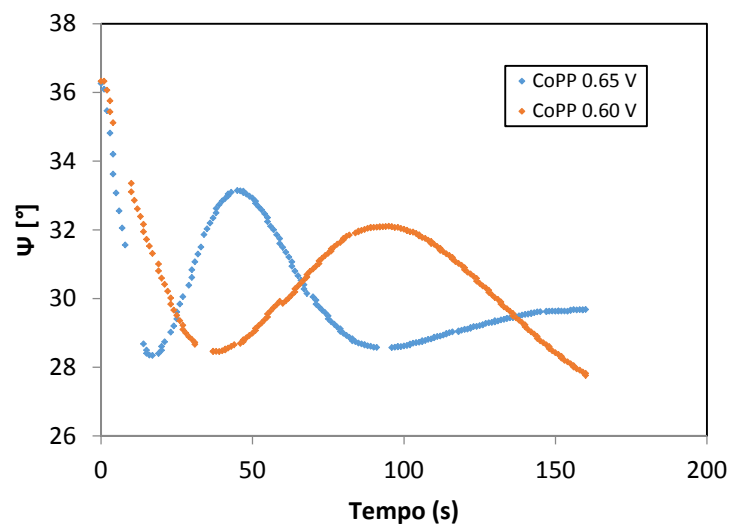


Figura 4.54: Evolução do  $\Psi$  em função do tempo para o crescimento potenciostático de PPy na presença de CoTSPP (0.1 mM) para os potenciais aplicados de 0.65 e 0.60 V durante 160 segundos.

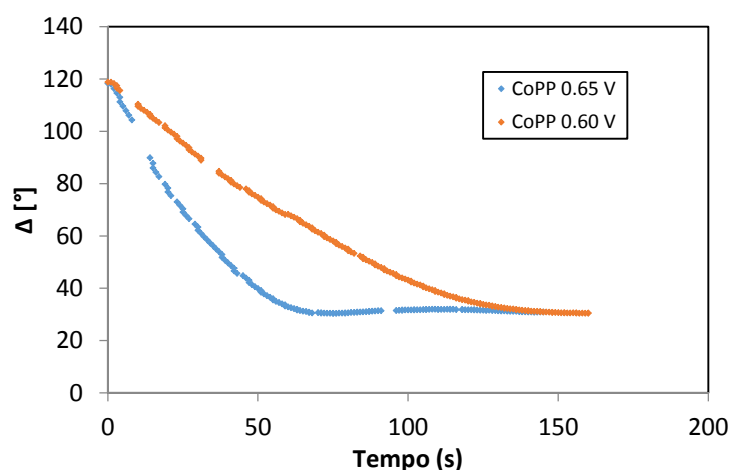


Figura 4.55: Evolução do  $\Delta$  em função do tempo para o crescimento potencioestático de PPy na presença de CoTSPP (0.1 mM) para os potenciais aplicados de 0.65 e 0.60 V durante 160 segundos.

A evolução dos parâmetros elipsométricos com o potencial de oxidação aplicado, para estes crescimentos, apresenta um comportamento idêntico ao dos crescimentos estudados anteriormente. Contudo, o ângulo azimutal exibe a menor amplitude e o desvio de fase atinge o ponto de saturação mais cedo e para o valor mais elevado comparativamente a todos os ensaios anteriores.

As figuras 4.56 e 4.57 apresentam os valores experimentais do  $\Delta$  em função do  $\Psi$  e as curvas simuladas computacionalmente para os crescimentos potencioestáticos de PPy na presença da CoTSPP para os diferentes potenciais de oxidação (0.60 e 0.65 V)

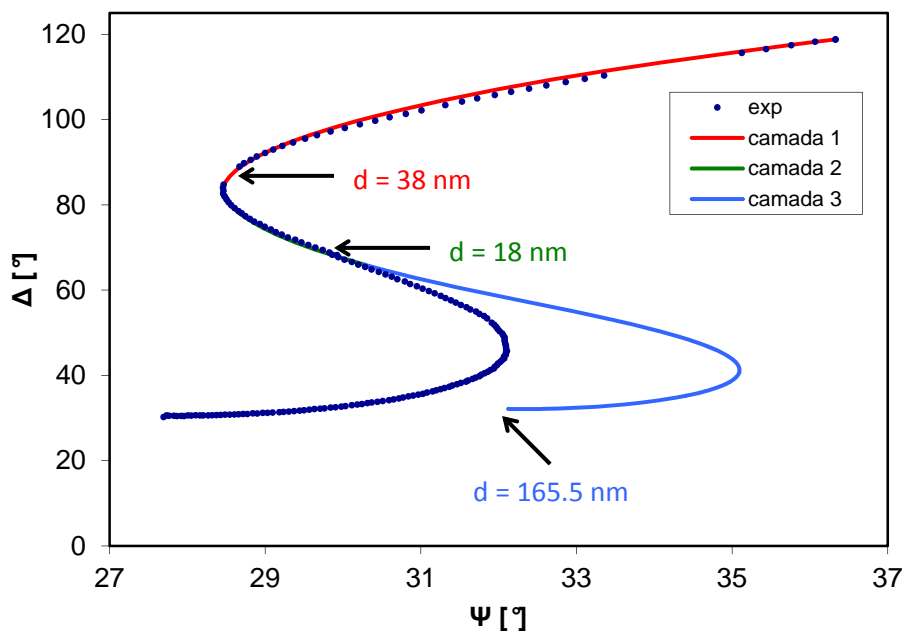


Figura 4.56: Estudo elipsométrico *in-situ* do crescimento potencioestático do PPy na presença da CoTSPP para um potencial de oxidação de 0.60 V, aplicado durante 160 segundos.

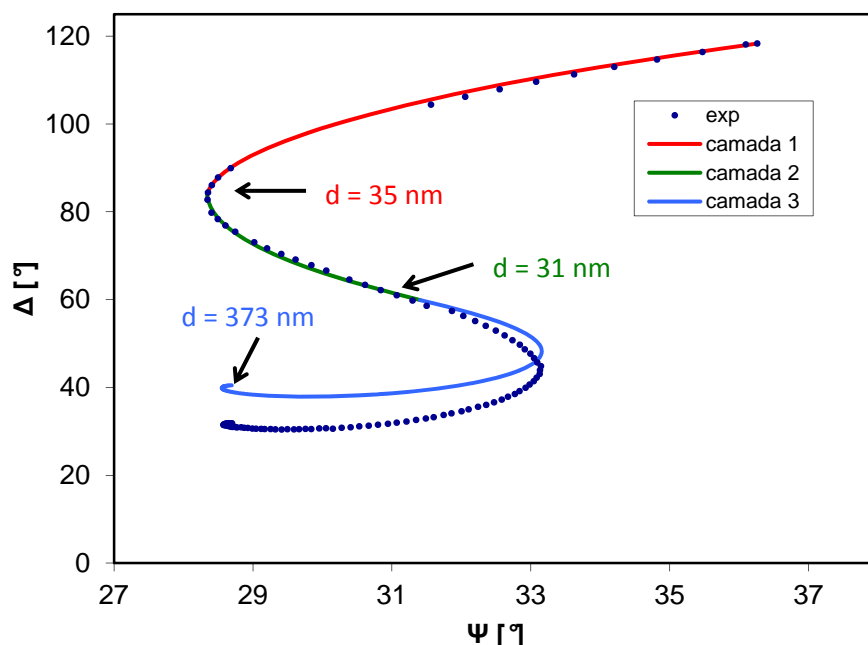


Figura 4.57: Estudo elipsométrico *in-situ* do crescimento potenciostático do PPy na presença da CoTSPP para um potencial de oxidação de 0.65 V, aplicado durante 160 segundos.

Tal como se pode observar pelos gráficos anteriores não foi possível realizar um ajuste perfeito para o crescimento completo dos ditos filmes através de um modelo de 3 camadas. Como tal só será considerado as duas primeiras camadas. Os filmes crescidos a 0.60 e 0.65 V apresentam uma espessura total até à segunda camada de 56 e 66 nm, respectivamente.

A tabela 5 reúne os parâmetros ópticos e a espessura, determinados através da simulação computacional, para as diferentes camadas dos polímeros crescidos potenciostaticamente para os potenciais aplicados de 0.60 e 0.65 V. Tal como referido anteriormente, os valores para a terceira camada apresentam um erro grande, pelo que não serão tidos em conta.

Tabela 5: Valores simulados da espessura (nm) e dos parâmetros ópticos – n e k – para as diferentes camadas dos filmes de PPy crescidos potenciostaticamente na presença da CoTSPP (0.1 mM) para os potenciais de oxidação de 0.60 e 0.65 V durante 160 segundos.

	Camada	d (nm)	n	k
0.60 V	1	38	1.420	-0.430
	2	18	1.150	-0.720
	3	221.5	1.350	-0.640
0.65 V	1	35	1.413	-0.426
	2	31	1.160	-0.710
	3	373	1.502	-0.855

A partir da tabela anterior é possível observar que as duas primeiras camadas apresentam os parâmetros ópticos muito semelhantes entre os crescimentos a diferentes potenciais. Em ambos os ensaios existe a formação de uma segunda camada mais porosa e com uma condutividade maior.



A evolução da espessura dos filmes em função do tempo de electropolimerização encontra-se representada na figura 4.58.

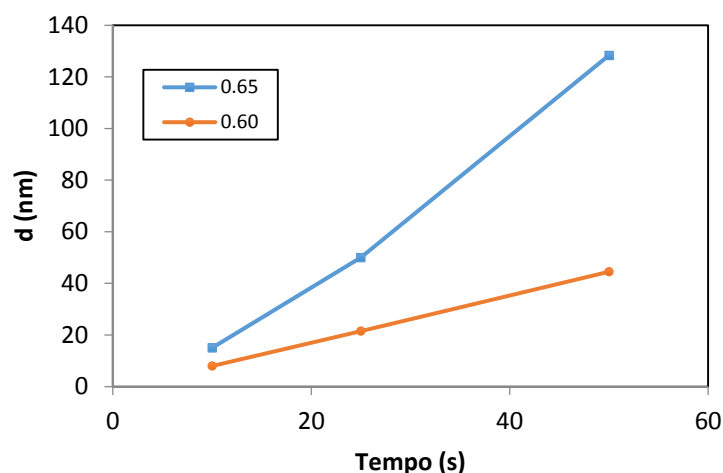


Figura 4.58: Variação da espessura ( $d$ ) em função do tempo de crescimento potencioestático dos filmes de PPY na presença da CoTSPP para 0.60 e 0.65 V.

A variação da espessura é praticamente linear até aos 50 segundos do crescimento potencioestático a 0.60 V, enquanto que no caso da electropolimerização a 0.65 V apresenta um aumento da variação da espessura ao longo do intervalo de tempo considerado.

#### 4.2.1.3. CRESCIMENTO POTENCIOSTÁTICO DE DUPLO IMPULSO

Além da cronoamperometria de um único pulso também foi estudado o crescimento dos filmes através de cronoamperometria de duplo impulso com o objectivo de proporcionar um crescimento sequencial que facilite o aprisionamento das porfirinas no seio da matriz polimérica. O potencial inicial aplicado foi de -0.8 V seguido de um potencial de oxidação de 0.65 V, ambos com um passo de 1 segundo. A figura 4.59 apresenta o cronoamperograma do crescimento de Py (0.1 M) durante 300 segundos de ensaio, isto é, para 150 segundos de oxidação. A partir do cronoamperograma de duplo impulso é possível identificar as diferentes etapas da eletropolimerização. O processo de nucleação inicia-se a aos 60 segundos (a) existindo um aumento gradual da densidade de corrente até atingir um *plateau* aos 75 segundos (b). Posteriormente, o filme continua a crescer e, consequentemente, a aumentar a sua espessura (c). Na mesma figura também está representado uma ampliação do cronoamperograma para o intervalo de tempo entre 5.5 e 9.5 segundos, no qual é possível observar os impulsos de oxidação e de redução.

Esta técnica também foi utilizada para realizar o crescimento dos filmes poliméricos na presença das porfirinas. Contudo, os eléctrodos modificados não evidenciaram qualquer actividade catalítica para a RRO, e portanto, os voltamogramas de caracterização destes filmes não serão apresentados.

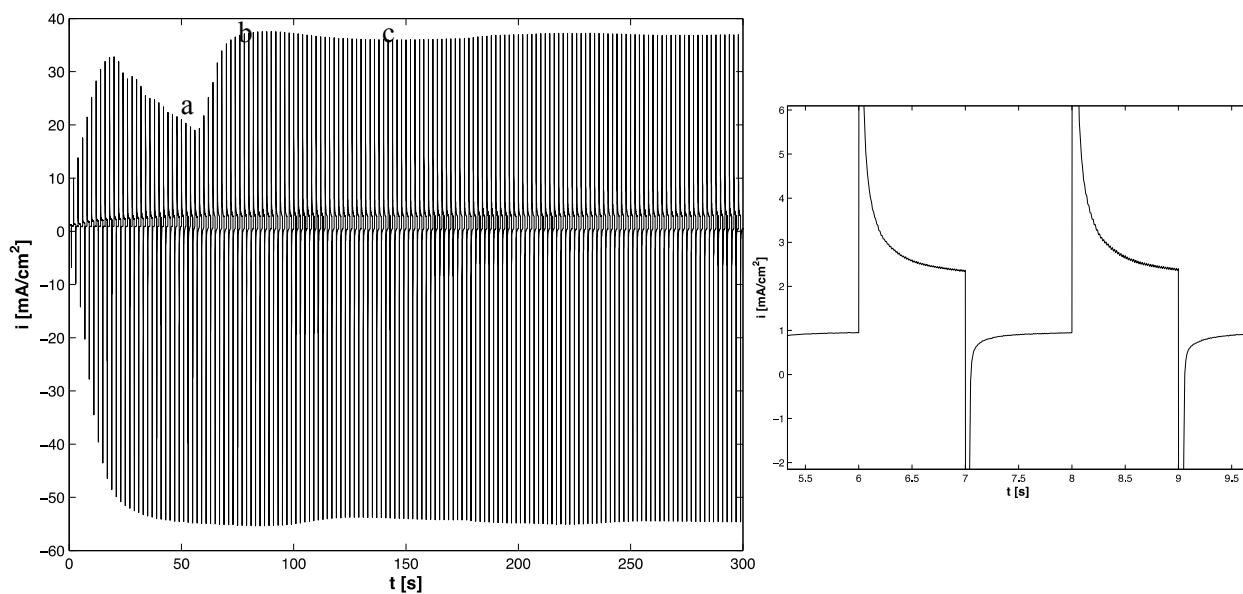


Figura 4.59: Cronoamperograma de duplo impulso do crescimento do PPy (0.1 M) na presença de FeTSPP (0.2 mM) com uma largura de passo de 1 segundo (esquerda); ampliação do cronoamperograma para o intervalo de tempo entre os 5.5 e 9.5 segundos (direita)

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

De modo a encerrar o presente excuro científico, importa ainda proceder à enunciação das conclusões a que se chegou com a investigação efectuada, e, bem assim, à luz dessas mesmas conclusões, a deixar desde já estabelecidos os próximos caminhos a trilhar.

Inicialmente, foi estudada a tentativa de imobilização directa da cianocobalamina num substrato de carbono vítreo através voltametria cíclica. Tal como foi mencionado anteriormente, este método, caso seja realizado com sucesso, poderá permitir um maior número de centros catalíticos à superfície do eléctrodo, e como tal, uma maior cinética do processo catalítico. Estes ensaios foram executados com e sem paragem no limite catódico, e em meios neutro e ácido. Apesar de os voltamogramas de caracterização dos eléctrodos modificados apresentarem um pequeno aumento da intensidade de densidade de corrente para o pico da RRO, com os sucessivos ciclos verificou-se perda da electroactividade revelando que os centros catalíticos estariam simplesmente contidos nos poros do substrato sem qualquer tipo de ligação. Como tal, uma forma de conseguir realizar este método com êxito seria através da imobilização de uma variante da cianocobalamina que possuísse grupos funcionais monoméricos de forma a possibilitar a electropolimerização da mesma.

Posteriormente, foi utilizada uma matriz de suporte polimérica para imobilizar as porfirinas na estrutura da mesma. Os filmes foram crescidos através de diferentes técnicas eletroquímicas – voltametria cíclica, cronoamperometria e cronoamperometria de duplo impulso – e foi estudada a influência dos parâmetros mais importantes dentro de cada técnica. No caso de os crescimentos potenciostáticos de único impulso, estes foram acompanhados pela técnica de elipsometria *in-situ* de forma a determinar os parâmetros e a espessura dos filmes e a compreender a evolução dos mesmos em função do tempo de electropolimerização. Relativamente aos crescimentos potenciodinâmicos, foi estudada a variação da velocidade de varrimento. Os filmes de PPy/FeTSPP e de PPy/CoTSPP crescidos a 5 mV/s apresentaram uma actividade catalítica para a RRO considerável com intensidades de densidade de corrente para os picos catódicos do processo em estudo iguais a 4.5 e 6.5 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Para estes filmes, a actividade catalítica aumentou para velocidades de varrimento mais lentas. Este aumento pode ser explicado através do possível alargamento da área real da superfície do eléctrodo modificado, como consequência do crescimento mais irregular. Os filmes crescidos na presença da cianocobalamina exibiram um decréscimo da actividade catalítica comparativamente aos filmes com apenas pirrole, revelando uma provável reactividade entre o radical catião e a vitamina B12.

No caso da electropolimerização através de cronoamperometria foi conseguida a imobilização de ambas as porfirinas em estudo. De uma forma geral, para os crescimentos realizados com um potencial de oxidação mais baixo obteve-se uma intensidade de densidade de corrente para a RRO superior. O aumento da carga de síntese não teve qualquer impacto na actividade catalítica, e como tal, pode-se concluir que se trata de um processo superficial sem qualquer influência da espessura dos filmes. Também foi estudado um aumento da concentração de FeTSPP (2 mM), que teoricamente poderia aumentar a probabilidade de existir um maior número de centros catalíticos imobilizados na estrutura polimérica. Contudo, apesar de proporcionar um deslocamento do pico da RRO para potenciais mais positivos, não existe uma alteração significativa da actividade catalítica. No caso do filme crescido potenciostaticamente a 0.60 V na presença da B12, este exhibe um pico da RRO com uma intensidade de densidade de corrente de 0.15 mA/cm<sup>2</sup> e apresenta uma espessura total de 194.5 nm. Para o crescimento a 0.65 V o filme atinge uma espessura de 361.5 nm. Comparativamente com os filmes crescidos com apenas o pirrole presente, existe um decréscimo da espessura atingida pelos polímeros reforçando a conclusão chegada anteriormente para o crescimento potenciodinâmico, isto é, a limitação do crescimento polimérico pode dever-se a uma possível reactividade entre a B12 e o radical catião do pirrole. Para as electropolimerizações potenciostáticas a 0.60 e 0.65 V, na presença da ferroporfirina, obteve-se um pico de corrente para a RRO com uma densidade de 0.3 e 0.2 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. As espessuras alcançadas por estes filmes foram de 201 nm para o crescimento ao potencial de 0.60 V e de 461.5 nm para a síntese a 0.65 V. Os resultados de XPS para identificar a presença desta molécula na superfície do

filme analisado foi inconclusivo, visto que a intensidade do pico do Fe foi praticamente nula quando seria de esperar que fosse semelhante à do S. Ainda assim, foi possível identificar os grupos sulfonatos existentes na dita porfirina. Finalmente, no caso dos filmes crescidos através de cronoamperometria a 0.60 e 0.65 V, com a CoTSPP presente, estes apresentam um pico catódico do processo em estudo com uma intensidade de 0.25 e 0.17 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Como só foi possível realizar um ajuste perfeito dos valores experimentais dos parâmetros elipsométricos até à segunda camada, apenas foram consideradas as duas primeiras camadas para estes filmes. Portanto, os filmes com CoTSPP atingiram as espessuras de 56 e 66 nm para os potenciais de 0.60 e 0.65 V, respectivamente. No cômputo geral, os filmes poliméricos crescidos a 0.60 V apresentam parâmetros ópticos superiores, nomeadamente maior densidade e condutividade, e uma espessura inferior, comparativamente aos crescimentos a 0.65 V.

Por fim, no caso dos polímeros crescidos através da técnica de cronoamperometria de duplo impulso, estes não evidenciaram qualquer actividade electrocatalítica para o processo de RRO.

Os resultados obtidos confirmam o potencial, já reconhecido pela comunidade científica, das porfirinas como electrocatalisadores para a RRO. Esta investigação pode ser melhorada através do uso de outras técnicas que possam caracterizar morfologicamente os filmes, tal como microscopia de força atómica. De forma a comprovar a imobilização das porfirinas na matriz polimérica, pode ser utilizada a técnica de eléctrodo rotativo de disco e anel que, através da determinação do número de electrões envolvidos na RRO, permite identificar o mecanismo deste processo. Além disso, o crescimento potenciodinâmico também pode ser acompanhado por elipsometria *in-situ*.

## Referências Bibliográficas

- [1] J. Marcinkoski, J. Spendelow, A. Wilson, D. Papageorgopoulos, DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record, Hydrogen.Energy.Gov. (2015) 1–9. [http://hydrogen.energy.gov/pdfs/9014\\_hydrogen\\_storage\\_materials.pdf](http://hydrogen.energy.gov/pdfs/9014_hydrogen_storage_materials.pdf) (accessed June 11, 2016).
- [2] R. Fraga, J.P. Correia, R. Keese, L.M. Abrantes, Immobilization of Vitamin B12 onto solid electrodes by electropolymerization of a catalyst-modified monomer, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 1653–1659. doi:10.1016/j.electacta.2004.10.059.
- [3] J.O. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry 2B: Electroics in chemistry, biology, and environmental science*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, New York, 2004. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [4] P. Atkins, L. Jones, *Chemical Principles*, 5th ed., Clancy Marshall, New York, 2010. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [5] R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [6] W. Xing, G. Yin, J. Zhang, *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction*, Elsevier, 2014.
- [7] J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega, V. Pérez-Herranz, Hydrogen crossover and internal short-circuit currents experimental characterization and modelling in a proton exchange membrane fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 13206–13216. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.06.157.
- [8] X. Cheng, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Shen, D. Song, et al., Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells, *J. Power Sources.* 167 (2007) 25–31. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.02.027.
- [9] B. Gurau, E.S. Smotkin, Methanol crossover in direct methanol fuel cells: a link between power and energy density, *J. Power Sources.* 112 (2002) 339–352. doi:10.1016/S0378-7753(02)00445-7.
- [10] J. Cruickshank, K. Scott, The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell, *J. Power Sources.* 70 (1998) 40–47. doi:10.1016/S0378-7753(97)02626-8.
- [11] S.A. Vilekar, R. Datta, The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources.* 195 (2010) 2241–2247. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.10.023.
- [12] K. Scott, W.. Taama, P. Argyropoulos, K. Sundmacher, The impact of mass transport and methanol crossover on the direct methanol fuel cell, *J. Power Sources.* 83 (1999) 204–216. doi:10.1016/S0378-7753(99)00303-1.
- [13] K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, *Handbook of Porphyrin Science with applications to chemistry, physics, materials science, engineering, biology and medicine: NMR and EPR Techniques*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2010.
- [14] H. Liu, L. Zhang, J. Zhang, D. Ghosh, J. Jung, B.W. Downing, et al., Electrocatalytic reduction of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by adsorbed cobalt tetramethoxyphenyl porphyrin and its application for fuel cell cathodes, *J. Power Sources.* 161 (2006) 743–752. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.04.132.
- [15] J.H. Zagal, M.J. Aguirre, M.A. Páez, O<sub>2</sub> reduction kinetics on a graphite electrode modified

- p>with adsorbed vitamin B12, 437 (1997) 45–52.
- [16] Q. Qiu, S. Dong, Rapid Determination of Kinetic Parameters for the Electrocatalytic Reduction of Dioxygen by Vitamin B12 Adsorbed on Glassy Carbon Electrode, *Electrochim. Acta.* 38 (1993) 2297–2303.
  - [17] J.-M. You, H.S. Han, H.K. Lee, S. Cho, S. Jeon, Enhanced electrocatalytic activity of oxygen reduction by cobalt-porphyrin functionalized with graphene oxide in an alkaline solution, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 4803–4811. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.01.107.
  - [18] J. Knoll, S. Swavey, Electrocatalytic reduction of protons and oxygen at glassy carbon electrodes coated with a cobalt( II )/ platinum( II ) porphyrin, *Inorganica Chim. Acta.* 362 (2009) 2989–2993. doi:10.1016/j.ica.2009.01.028.
  - [19] N. Cheng, R. Kutz, C. Kemna, A. Wieckowski, Enhanced ORR activity of cobalt porphyrin co-deposited with transition metal oxides on Au and C electrodes . The ORR threshold data, *J. Electroanal. Chem.* 705 (2013) 8–12. doi:10.1016/j.jelechem.2013.07.001.
  - [20] M. Pérez-morales, G. de Miguel, E. Muñoz, M.T. Martín-romero, L. Camacho, Oxygen storage / release in cobalt porphyrin electrodeposited films, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1791–1797. doi:10.1016/j.electacta.2008.09.070.
  - [21] J. Maruyama, C. Baier, H. Wolfschmidt, P. Bele, U. Stimming, Enhancement of oxygen reduction at Fe tetrapyridyl porphyrin by pyridyl-N coordination to transition metal ions, *Electrochim. Acta.* 63 (2012) 16–21. doi:10.1016/j.electacta.2011.12.017.
  - [22] Q. He, T. Mugadza, X. Kang, X. Zhu, S. Chen, J. Kerr, et al., Molecular catalysis of the oxygen reduction reaction by iron porphyrin catalysts tethered into Na fi on layers : An electrochemical study in solution and a membrane-electrode-assembly study in fuel cells, *J. Power Sources.* 216 (2012) 67–75. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.05.043.
  - [23] S.-T. Chang, H.-C. Huang, H.-C. Wang, H.-C. Hsu, J.-F. Lee, C.-H. Wang, Effects of structures of pyrolyzed corrin, corrole and porphyrin on oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 934–941. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.10.082.
  - [24] A. Okunola, B. Kowalewska, M. Bron, P.J. Kulesza, W. Schuhmann, Electrocatalytic reduction of oxygen at electropolymerized films of metalloporphyrins deposited onto multi-walled carbon nanotubes, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1954–1960. doi:10.1016/j.electacta.2008.07.077.
  - [25] K.I. Ozoemena, Z. Zhao, T. Nyokong, Electropolymerizable iron (III) and cobalt (II) dicyanophenoxy tetraphenylporphyrin complexes : Potential electrocatalysts, *Inorg. Chem. Commun.* 9 (2006) 223–227. doi:10.1016/j.inoche.2005.11.024.
  - [26] C.W.B. Bezerra, L. Zhang, K. Lee, H. Liu, E.P. Marques, H. Wang, et al., A review of Fe – N / C and Co – N / C catalysts for the oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 4937–4951. doi:10.1016/j.electacta.2008.02.012.
  - [27] C.J. Corcoran, H. Tavassol, M.A. Rigsby, P.S. Bagus, A. Wieckowski, Application of XPS to study electrocatalysts for fuel cells, *J. Power Sources.* 195 (2010) 7856–7879. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.018.
  - [28] R. Bashyam, P. Zelenay, A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells., *Nature.* 443 (2006) 63–66. doi:10.1038/nature05118.
  - [29] J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst layers*, Springer, 2008. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
  - [30] X. Du, X. Hao, Z. Wang, X. Ma, G. Guan, A. Abuliti, et al., Highly stable polypyrrole film

- p>prepared by unipolar pulse electro-polymerization method as electrode for electrochemical supercapacitor,
- Synth. Met.*
- 175 (2013) 138–145. doi:10.1016/j.synthmet.2013.05.013.
- [31] R.H. Baughman, Conducting polymer artificial muscles, *Synth. Met.* 78 (1996) 339–353. doi:10.1016/0379-6779(96)80158-5.
  - [32] T.F. Otero, J.G. Martinez, J. Arias-Pardilla, Biomimetic electrochemistry from conducting polymers. A review: Artificial muscles, smart membranes, smart drug delivery and computer/neuron interfaces, *Electrochim. Acta.* 84 (2012) 112–128. doi:10.1016/j.electacta.2012.03.097.
  - [33] T.F. Otero, J.G. Martinez, Physical and chemical awareness from sensing polymeric artificial muscles. Experiments and modeling, *Prog. Polym. Sci.* 44 (2015) 62–78. doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.09.002.
  - [34] M. Itik, E. Sahin, M.S. Ayas, Fractional order control of conducting polymer artificial muscles, *Expert Syst. Appl.* 42 (2015) 8212–8220. doi:10.1016/j.eswa.2015.06.033.
  - [35] G. Inzelt, *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*, 2nd ed., Springer, 2011.
  - [36] R. Balint, N.J. Cassidy, S.H. Cartmell, Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering, *Acta Biomater.* 10 (2014) 2341–2353. doi:10.1016/j.actbio.2014.02.015.
  - [37] D.A. Kaplin, S. Qutubuddin, Electrochemically synthesized polypyrrole films: effects of polymerization potencial and electrolyte type, *Polymer (Guildf)*. 36 (1995) 1275–1286.
  - [38] J.C.A. Mesquita, *Estudo da Electropolimerização e do Processo de Oxidação-Redução de Polímeros Electronicamente condutores*, Faculdade de Ciências de Lisboa, 1993.
  - [39] L. Viau, J.Y. Hihn, S. Lakard, V. Moutarlier, V. Flaud, B. Lakard, Full characterization of polypyrrole thin films electrosynthesized in room temperature ionic liquids, water or acetonitrile, *Electrochim. Acta.* 137 (2014) 298–310. doi:10.1016/j.electacta.2014.05.143.
  - [40] Y. Tan, K. Ghandi, Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization, *Synth. Met.* 175 (2013) 183–191. doi:10.1016/j.synthmet.2013.05.014.
  - [41] M. Li, H. Zhu, X. Mao, W. Xiao, D. Wang, Electropolymerization of polypyrrole at the three-phase interline: Influence of polymerization conditions, *Electrochim. Acta.* 92 (2013) 108–116. doi:10.1016/j.electacta.2013.01.016.
  - [42] A. Kaynak, L. Rintoul, G.A. George, Change of mechanical and electrical properties of polypyrrole films with dopant concentration and oxidative aging, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 813–824. doi:10.1016/S0025-5408(00)00280-4.
  - [43] T. Patois, B. Lakard, S. Monney, X. Roizard, P. Fievet, Characterization of the surface properties of polypyrrole films: Influence of electrodeposition parameters, *Synth. Met.* 161 (2011) 2498–2505. doi:10.1016/j.synthmet.2011.10.003.
  - [44] T. Silk, Q. Hong, J. Tamm, R.G. Compton, AFM studies of polypyrrole film surface morphology II. Roughness characterization by the fractal dimension analysis, *Synth. Met.* 93 (1998) 65–71. doi:10.1016/S0379-6779(98)80132-X.
  - [45] T. Silk, Q. Hong, J. Tamm, R.G. Compton, AFM studies of polypyrrole film surface morphology I. The influence of film thickness and dopant nature, *Synth. Met.* 93 (1998) 59–64. doi:10.1016/S0379-6779(98)80131-8.
  - [46] E. Kupila, J. Kankare, Influence of electrode pretreatment, counter anions and additives on the electropolymerization of pyrrole in aqueous solutions, *Synth. Met.* 74 (1995) 241–249.
  - [47] J.B. Schlenoff, *Evolution of Physical and Electrochemical Properties of Polypyrrole during*

- Extended Oxidation, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2397. doi:10.1149/1.2221238.
- [48] S. Gentil, E. Crespo, I. Rojo, A. Friang, C. Vilas, F. Teixidor, et al., Polypyrrole materials doped with weakly coordinating anions: Influence of substituents and the fate of the doping anion during the overoxidation process, *Polymer (Guildf)*. 46 (2005) 12218–12225. doi:10.1016/j.polymer.2005.10.092.
- [49] Y. Li, R. Qian, Electrochemical overoxidation of conducting polypyrrole nitrate film in aqueous solutions, *Electrochim. Acta*. 45 (2000) 1727–1731. doi:10.1016/S0013-4686(99)00392-8.
- [50] C. Debiemme-Chouvy, T.T.M. Tran, An insight into the overoxidation of polypyrrole materials, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 947–950. doi:10.1016/j.elecom.2008.04.024.
- [51] T.W. Lewis, G.G. Wallace, C.Y. Kim, D.Y. Kim, Studies of the overoxidation of polypyrrole, *Synth. Met.* 84 (1997) 403–404. doi:10.1016/S0379-6779(97)80803-X.
- [52] D.K. Ariyanayagamkumarappa, I. Zhitomirsky, Electropolymerization of polypyrrole films on stainless steel substrates for electrodes of electrochemical supercapacitors, *Synth. Met.* 162 (2012) 868–872. doi:10.1016/j.synthmet.2012.03.020.
- [53] X. Li, I. Zhitomirsky, Capacitive behaviour of polypyrrole films prepared on stainless steel substrates by electropolymerization, *Mater. Lett.* 76 (2012) 15–17. doi:10.1016/j.matlet.2012.02.058.
- [54] I.L. Lehr, S.B. Saidman, Characterisation and corrosion protection properties of polypyrrole electropolymerised onto aluminium in the presence of molybdate and nitrate, *Electrochim. Acta*. 51 (2006) 3249–3255. doi:10.1016/j.electacta.2005.09.017.
- [55] H. Nguyen Thi Le, B. Garcia, C. Deslouis, Q. Le Xuan, Corrosion protection and conducting polymers: Polypyrrole films on iron, *Electrochim. Acta*. 46 (2001) 4259–4272. doi:10.1016/S0013-4686(01)00699-5.
- [56] P. Herrasti, A.I. del Rio, J. Recio, Electrodeposition of homogeneous and adherent polypyrrole on copper for corrosion protection, *Electrochim. Acta*. 52 (2007) 6496–6501. doi:10.1016/j.electacta.2007.04.074.
- [57] M.B. González, S.B. Saidman, Electrodeposition of polypyrrole on 316L stainless steel for corrosion prevention, *Corros. Sci.* 53 (2011) 276–282. doi:10.1016/j.corsci.2010.09.021.
- [58] T. Van Schaftingen, C. Deslouis, A. Hubin, H. Terryn, Influence of the surface pre-treatment prior to the film synthesis, on the corrosion protection of iron with polypyrrole films, *Electrochim. Acta*. 51 (2006) 1695–1703. doi:10.1016/j.electacta.2005.02.150.
- [59] M.C. Turhan, M. Weiser, H. Jha, S. Virtanen, Optimization of electrochemical polymerization parameters of polypyrrole on Mg-Al alloy (AZ91D) electrodes and corrosion performance, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 5347–5354. doi:10.1016/j.electacta.2011.03.120.
- [60] N.T.L. Hien, B. Garcia, A. Pailleret, C. Deslouis, Role of doping ions in the corrosion protection of iron by polypyrrole films, *Electrochim. Acta*. 50 (2005) 1747–1755. doi:10.1016/j.electacta.2004.10.072.
- [61] M.A. Careem, K.P. Vidanapathirana, S. Skaarup, K. West, Dependence of force produced by polypyrrole-based artificial muscles on ionic species involved, *Solid State Ionics*. 175 (2004) 725–728. doi:10.1016/j.ssi.2004.01.080.
- [62] S. Hara, T. Zama, W. Takashima, K. Kaneto, Polypyrrole-metal coil composite actuators as artificial muscle fibres, *Synth. Met.* 146 (2004) 47–55. doi:10.1016/j.synthmet.2004.06.021.
- [63] L. Valero, J. Arias-Pardilla, J. Cauich-Rodriguez, M.A. Smit, T.F. Otero, Characterization



- of the movement of polypyrrole-dodecylbenzenesulfonate- perchlorate/tape artificial muscles. Faradaic control of reactive artificial molecular motors and muscles, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 3721–3726. doi:10.1016/j.electacta.2010.11.058.
- [64] K.K.C. Lee, N.R. Munce, T. Shoa, L.G. Charron, G.A. Wright, J.D. Madden, et al., Fabrication and characterization of laser-micromachined polypyrrole-based artificial muscle actuated catheters, *Sensors Actuators, A Phys.* 153 (2009) 230–236. doi:10.1016/j.sna.2009.05.005.
- [65] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- [66] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry: principles, methods, and applications*, Oxford University Press, 1993. doi:10.1002/anie.199419892.
- [67] H.G. Tompkins, *A User 's Guide to Ellipsometry*, Academic Press, Inc, 1993.
- [68] H.G. Tompkins, *Handbook of Ellipsometry*, 2005. doi:10.1007/3-540-27488-X.
- [69] P. Van Der Heide, *X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices*, 2011. doi:10.1002/9781118162897.ch1.
- [70] S. Hofmann, *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*, 2013. doi:10.1007/978-3-642-27381-0.
- [71] J.F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction To Surface Analysis By XPS And AES*, 2003. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [72] S.L. Vilakazi, T. Nyokong, Electrocatalytic properties of vitamin B12 towards oxidation and reduction of nitric oxide, *Electrochim. Acta.* 46 (2000) 453–461.
- [73] Y. Wang, Z. Chen, A novel poly( cyanocobalamin ) modified glassy carbon electrode as electrochemical sensor for voltammetric determination of peroxynitrite, *Talanta.* 82 (2010) 534–539. doi:10.1016/j.talanta.2010.05.020.
- [74] E.R. Gonzalez, E. Antolini, Innovative support materials for low-temperature fuel cell catalysts, in: *Polym. Electrolyte Fuel Cells Sci. Appl. Challenges*, 2013.